

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS VISANDO A
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS CATIÔNICOS E
ANIÔNICOS**

TOLEDO

2024

JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS VISANDO A
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS CATIÔNICOS E
ANIÔNICOS**

**Synthesis and characterization of mesoporous carbons to be applied in the
adsorption of textile dyes**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Processos Químicos
e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Toledo.
Orientador(a): Fabiano Bisinella Scheufele
Coorientador(a): Ricardo Schneider

**TOLEDO
2024**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Toledo**



JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS VISANDO A APLICAÇÃO NA
ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS CATIÔNICOS E ANIÔNICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 26 de Fevereiro de 2024

Dr. Fabiano Bisinella Scheufele, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Fernanda Batista De Souza, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 26/02/2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso meu mais sincero agradecimento ao meu pai, Joel (*in memoriam*), cujo apoio, exemplo e incentivo foram fundamentais, mesmo não estando presente durante a fase final deste trabalho. Agradeço a maneira excepcional no qual recebi suporte nos momentos de dificuldade, oferecendo conselhos e um ombro amigo quando mais foi preciso. Sua presença constante e seu encorajamento foram e continuarão sendo fonte de inspiração para que eu prossiga dedicando-me aos estudos e buscando o aprimoramento contínuo. Suas palavras sempre ressoarão em mim, lembrando-me de que a educação não é uma despesa, mas sim um investimento valioso que carregamos para toda a vida.

Agradeço imensamente a minha mãe Silvana por ser minha base, minha melhor amiga e meu exemplo de caráter e dedicação. Sem a você nada disso teria sido possível. Sou muito grato por aguentar todo o meu desabafo, por ser minha confidente e a primeira pessoa com quem divido minhas angústias e minhas vitórias.

Sou imensamente grato à minha irmã Amanda por seu apoio constante e incentivo ao longo deste trabalho. Sua presença e companheirismo foram essenciais para minha jornada acadêmica.

Gostaria de expressar minha enorme gratidão ao meu namorado Matheus por seu apoio incondicional e compreensão ao longo deste trabalho. Sua presença constante, encorajamento e apoio emocional foram fundamentais para me manter motivado durante os momentos desafiadores. Sou profundamente grato pelo seu companheirismo, carinho, amor e por fazer parte da minha história.

Ao professor Dr. Fabiano Bisinella por todo suporte, paciência, conhecimento repassado, dedicação e por estar presente durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A todos meus amigos e colegas que contribuíram diretamente ou indiretamente na construção deste trabalho.

A todos os meus companheiros de laboratório em especial a Kêissedy e Lizandra, alunas de iniciação científica, por ter me auxiliado e me ensinado em muitos momentos.

Aos professores e técnicos dos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Toledo.

Ao laboratório do Central Analítica da Universidade Tecnológico Federal do Paraná, campus Toledo, pelas contribuições das análises realizadas e pela disponibilidade do espaço.

Agradeço aos professores Dr. Ricardo Schneider, Dra. Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar e Dra. Fernanda Batista de Souza que participaram da banca pelas correções, considerações e direcionamentos que contribuíram fundamentalmente para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Brasil (CAPES) — Código de Financiamento 001).

Educação nunca foi despesa. Sempre foi
investimento com retorno garantido.
Sir Arthur Lewis

RESUMO

Efluentes de corantes sintéticos são gerados em grande escala anualmente. A adsorção com carvões ativados de biomassa é amplamente utilizada para tratar esses efluentes, mas a falta de controle sobre o tamanho dos poros e características texturais durante a produção prejudica a eficiência. O método de "*hard templating*" pode ser aplicado usando um molde predefinido para melhorar esse controle. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar a produção de carbonos mesoporosos a partir do método *hard templating* com sílicas mesoporosas e empregar na adsorção de corantes têxteis. Neste estudo realizou-se a síntese de carbonos mesoporosos utilizando sacarose como fonte de carbono, e as Sílicas Aerosil A-380 e A-200 como *templates*, em atmosfera controlada de N₂ a uma temperatura de 800°C. As caracterizações indicaram que o CM-A200 apresentou um tamanho de partícula de 0,61 µm e o CM-A380 de 1,22 µm. O MEV identificou para ambos os sólidos superfícies heterogêneas, rugosas e com poros. A análise de EDS revelou predominância de carbono e oxigênio, com a presença de quantidades menores de silício (Si). Já o pH_{pzc} obtido foi de 6,2 e 7,1 para o CM-A200 e CM-A380, com uma ampla faixa de pH (5 < pH < 9) com carga residual neutra. Na análise de fisissorção de N₂ identificou-se a formação de sólidos mesoporosos com microporos associados, onde observou-se respectivamente para o CM-A200 e para o CM-A380 uma área superficial de 1081 m² g⁻¹ e 766 m² g⁻¹, um volume de poros de 0,62 cm³ g⁻¹ e 0,48 cm³ g⁻¹ e um diâmetro médio de poros de 8,30 nm e 5,93 nm. Nos ensaios de adsorção o corante reativo azul 5G (aniônico) obteve melhor desempenho em pH 2, e o azul de metileno (corante catiônico), em pH 10. Durante o equilíbrio de adsorção, para ambos os sólidos nas diferentes temperaturas observou-se um comportamento de isoterma sigmoide (Tipo S), característico de adsorção em multicamadas, com um melhor ajuste do modelo de BET. No FTIR identificou-se a presença de hidroxilas, grupamentos C-H, C-OH, C-O, C=O e grupamentos C=C, observando possíveis mecanismos relacionados com interações do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio e empilhamento $\pi - \pi$. Para o corante AM, obteve-se uma capacidade de adsorção máxima de 177 mg L⁻¹ para o CM-A380 e 193 mg L⁻¹ para o CM-A200. Já na adsorção do A5G, o CM-A200 apresentou uma capacidade de 191 mg g⁻¹ e o CM-A380 de 153 mg g⁻¹. O modelo de difusão intrapartícula (RITM) melhor descreveu o comportamento cinético para o CM-A380 e na temperatura de 30°C do CM-A200. Já em 40°C e 50°C para o CM-A200, o modelo adsorção em monocamada-multicamadas (MMA). Observou-se que a diferença nas propriedades texturais dos sólidos impactou na difusão de moléculas e conseqüentemente na capacidade e no mecanismo de adsorção (relacionadas com o efeito *pore-filling*). De modo geral, foi possível obter informações relevantes sobre os mecanismos de transferência de massa e, portanto, levantar dados fundamentais para o *design*, a otimização e um possível *scale-up* do processo de adsorção destes compostos.

Palavras-chave: Carvão ativado; *Nanocasting*; *Hard templating*; *Templates*; Sílicas; Aerosil

ABSTRACT

Synthetic dye effluents are generated on a large scale annually. Adsorption with biomass-derived activated carbons is widely employed to treat these effluents, but there is difficulty in controlling pore size and textural characteristics that undermine the efficiency of the process. The "hard templating" method can be applied using a predefined template to enhance this control. Therefore, the objective of this work was to produce mesoporous carbons by the hard templating method using mesoporous silicas and apply them in textile dye adsorption. Mesoporous carbons were synthesized using sucrose as a carbon source and Aerosil A-380 and A-200 silicas as templates under a controlled N₂ atmosphere at 800°C. Characterizations indicated that CM-A200 has a particle size of 0.61 μm and CM-A380 of 1.22 μm . SEM identifies both solids heterogeneous, rough, and porous surfaces. EDS analysis revealed a predominance of carbon and oxygen, with smaller amounts of silicon (Si). The HRTEM technique identified a network of mesopore ordering in a disorganized pattern. The pH_{pcz} obtained was 6.2 and 7.1 for CM-A200 and CM-A380, respectively, with a large range of pH ($5 < \text{pH} < 9$) with neutral residual charge. N₂ physisorption identified the formation of mesoporous solids with associated micropores, where CM-A200 and CM-A380 showed respectively surface areas of 1081 m² g⁻¹ and 766 m² g⁻¹, pore volumes of 0.62 cm³ g⁻¹ and 0.48 cm³ g⁻¹, and pore diameters of 8.30 nm and 5.93 nm. Adsorption experiments showed better performance of the anionic reactive Blue 5G dye at pH 2 and cationic methylene blue dye at pH 10. During adsorption equilibrium, both solids showed sigmoidal isotherm behavior (Type S), with the BET model being the best fit. FTIR identified the presence of hydroxyls, C-H groups, C-OH, C-O, C=O and C=C groups, observing possible mechanisms related to van der Waals interactions, hydrogen bonds, and π - π stacking. For the MB adsorption, the best capacities were 177 mg L⁻¹ to CM-A380 and 193 mg L⁻¹ to CM-A200. In B5G adsorption, CM-A200 showed a capacity of 191 mg g⁻¹ and CM-A380 of 153 mg g⁻¹. The RITM model was the best for CM-A380 and to CM-A200 in a temperature of 30°C, while the MMA model was the best fit to the CM-A200 in 40°C and 50°C. The difference in textural properties impacted on the molecule diffusion and, consequently, adsorption capacity and mass transfer mechanisms (related to the pore filling effect). In general, it was possible to obtain relevant information about the mechanisms and get fundamental data for the design, optimization, and possible scale-up of the adsorption process of these materials.

Keywords: Mesoporous carbons; Hard templating; Templates; Silicas; Aerosil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas da transferência de massa em adsorção em sólidos porosos	23
Figura 2 – Perfis típicos de isotermas de adsorção	24
Figura 3 – Classificação das isotermas de fisissorção.	25
Figura 4 – Classificação das histereses.....	26
Figura 5 – Esquema do sistema utilizado para determinação do tamanho de partícula dos carvões	56
Figura 6 – Distribuição do tamanho de partícula do CM-A200 e CM-A380.....	56
Figura 7 – MEV dos sólidos com ampliações de a) CM-A380 com ampliação de 10.000 vezes e b) CM-A200 com ampliação de 10.000 vezes, c) CM-A380 com ampliação de 50.000 vezes e d) CM-A200 com ampliação de 50.000 vezes.....	58
Figura 8– Seleção de áreas para a espectroscopia de raios X para os materiais a) CM-A380 b) CM-A200	59
Figura 9 – Distribuição de elementos presentes na espectrometria de raios X para os materiais CM-A380 e CM-A200	60
Figura 10 – Análise de HRTEM do (a) CM-A200 200 nm, (b) CM-A200 20 nm, (c) CM-A380 200 nm (d) CM-A380 20 nm	61
Figura 11 – Isotermas de Fisissorção de N ₂ para: (a) CM-A200; (b) CM-A380 ...	62
Figura 12 – Gráficos de distribuição do volume de poros obtido pelo método DFT dos materiais: (a) CM-A200; (b) CM-A380	64
Figura 13 – Espectro de FTIR do sólido A200 e sólido A200 com corantes adsorvidos	66
Figura 14 – Espectro de FTIR do sólido A380 e sólido A380 com corantes adsorvidos	67
Figura 15 – pH _{pcz} dos materiais: a) CM-A200 b) CM-A380	69
Figura 16 – Diagrama de especiação do corante azul de metileno em função do pH do meio (por simulação de dinâmica molecular).....	70
Figura 17 – Espécies do corante azul de metileno presentes em solução em diferentes condições de pH do meio (simulação de dinâmica molecular).....	70
Figura 18 – Espécies do corante azul reativo 5G presentes em solução em diferentes condições de pH do meio (simulação de dinâmica molecular).....	71
Figura 19 – Diagrama de especiação do corante azul reativo 5G em função do pH do meio (por simulação de dinâmica molecular).....	72
Figura 20 – Ensaio de remoção do corante A5G pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380.....	73
Figura 21 – Ensaio de remoção do corante AM pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380.....	75
Figura 22 – Espectrofotometria de absorção molecular de luz visível (a) para o corante azul de metileno e (b) para o corante azul 5G.....	77
Figura 23 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante AM para o sólido CM-A200 (a) Ajustes dos modelos com 30°C; (b) Ajustes dos modelos com 40°C; (c) Ajustes dos modelos com 50°C; (d) Dados de equilíbrio em função da temperatura.....	78
Figura 24 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante AM para o sólido CM-A380 (a) Ajustes dos modelos com 30°C; (b) Ajustes dos modelos com 40°C; (c) Ajustes dos modelos com 50°C; (d) Compilado dos dados experimentais das isotermas em diferentes temperaturas	79

Figura 25 – Comparação das Isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 na adsorção do corante AM (a) Dados experimentais em 30°C; (b) Dados experimentais em 40°C; (c) Dados experimentais em 50°C	82
Figura 26 – Isotermas de equilíbrio de adsorção em 50°C do corante A5G para o (a) CM-A380; (b) CM-A200	83
Figura 27 – Comparação das Isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 na adsorção do corante A5G	85
Figura 28 – Cinéticas de adsorção em concentração (mg L^{-1}) da fase líquida do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais ($\text{pH}=10$ e $\omega=150$ rpm) para os sólidos (a) CM-A200 em 30°C; (b) CM-A200 em 40°C; (c) CM-A200 em 50°C; (d) CM-A380 em 30°C; (e) CM-A380 em 40°C; (f) CM-A380 em 50°C ...	91
Figura 29 – Cinéticas de adsorção em capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais ($\text{pH}=10$ e $\omega=150$ rpm) para os sólidos (a) CM-A200 em 30°C; (b) CM-A200 em 40°C; (c) CM-A200 em 50°C; (d) CM-A380 em 30°C; (e) CM-A380 em 40°C; (f) CM-A380 em 50°C ...	92
Figura 30 – Modelagem matemática com os dados de cinética de adsorção do AM para o sólido CM-A200 utilizando o modelo RITM em (a) 30°C, e o modelo MMA em (b) 40°C e (c) 50°C com diferentes concentrações iniciais	96
Figura 31 – Modelagem matemática com os dados de cinética de adsorção do AM para o sólido CM-A380 utilizando o modelo RITM em (a) 30°C, e o modelo MMA em (b) 40°C e (c) 50°C com diferentes concentrações iniciais	100
Figura 32– Curva de calibração do azul de metileno	124
Figura 33 – Curva de calibração do azul reativo 5G.....	124
Figura 34 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 30°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	125
Figura 35 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 40°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	126
Figura 36 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 50°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	127
Figura 37 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 30°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	128
Figura 38 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 40°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	129
Figura 39 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 50°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L^{-1} , b) 50 mg L^{-1} , c) 100 mg L^{-1} , d) 200 mg L^{-1} e e) 300 mg L^{-1}	130

LISTA DE EQUAÇÕES

(1) Modelo de isoterma de Langmuir	28
(2) Modelo de isoterma de Freundlich	28
(3) Modelo de isoterma de BET	29
(4) Equação da variação da energia livre de Gibbs	29
(5) Equação da variação da energia livre de Gibbs para monocamada	30
(6) Equação da variação da energia livre de Gibbs para multicamada	30
(7) Equação de van't Hoff	31
(8) Porcentagem de remoção do adsorvente	48
(9) Capacidade de adsorção do adsorvente	48
(10) Modelo de resistência externa à transferência de massa	50
(11) Equação da segunda lei de Fick	50
(12) Cálculo da concentração média do adsorvato no sólido	51
(13) Condição inicial para cálculo da concentração média do adsorvato no sólido	51
(14) Condição de contorno para cálculo da concentração média do adsorvato no sólido	51
(15) Condição de contorno para cálculo da concentração média do adsorvato no sólido	51
(16) Equação da taxa cinética do modelo de monocamada-multicamada	51
(17) Condição inicial da Equação da taxa cinética do modelo de monocamada-multicamada	52
(18) Condição inicial da Equação da taxa cinética do modelo de monocamada-multicamada	52
(19) Equação do critério de Akaike corrigido	52
(20) Função objetivo para estimativa de parâmetros das isotermas	53
(21) Função objetivo para estimativa de parâmetros das cinéticas	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura	40
Tabela 2 - Composição das amostras dos carvões porosos por EDS (% mássico).....	59
Tabela 3 - Parâmetros texturais dos CMs	62
Tabela 4 - Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção do azul de metileno pelos CMs A380 e A200	80
Tabela 5 - Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante A5G pelos CMs A-200 e A380 em 50°C.....	84
Tabela 6 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes aplicados na adsorção dos corantes AM e A5G presentes na literatura	86
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do azul de metileno pelos CMs A380 e A200.....	88
Tabela 8 - Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção do corante azul de metileno em 30°C, 40°C e 50°C pelo CM-A200 em função da concentração inicial.....	94
Tabela 9 - Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção do corante azul de metileno em 30, 40 e 50°C pelo CM-A380 em função da concentração inicial.....	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação de Corantes Têxteis Conforme Estrutura Química....	16
Quadro 2 - Classificação dos Principais Corantes Conforme Fixação à Fibra..	17
Quadro 3 - Classificação de poros segundo a IUPAC	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de cristo
A5G	Azul reativo G
AICc	Critério de Akaike corrigido
AM	Azul de Metileno
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CA	Capacidade de Adsorção
CC	Condições de contorno
CI	Condição inicial
CM	Carbono Mesoporoso
CM-A200	Carbono Mesoporoso utilizando a sílica Aerosil 200 como <i>template</i>
CM-A380	Carbono Mesoporoso utilizando a sílica Aerosil 380 como <i>template</i>
CMO	Carbono Mesoporoso Ordenado
CONAMA	Conselho nacional de
EDO	Equações diferenciais ordinárias
EDP	Equação diferencial parcial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HMS	Sílica hexagonal mesoporosa
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KIT	Sílica mesoporosa com simetria cúbica
MAS	Sílica mesoporosa aniônica
MCM	<i>Mobil Crystalline Materials</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Modelo de monocamada-multicamada
MSU	Sílica hexagonal mesoporosa 2D
NR	Vermelho neutro
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{pcz}	Ponto de carga zero
RETM	Resistência externa à transferência de massa
RITM	Resistência interna à transferência de massa
rpm	Rotação por minuto
SBA	<u>S</u> ílica mesoporosa hexagonal bem ordenada
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNIOESTE	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta visível
SQE	Soma dos quadrados dos erros

LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$	Constante de heterogeneidade da superfície
χ^2	qui quadrado reduzido
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
$Al_2(SO_4)_3$	Sulfato de Alumínio
C	Carbono
C_0	Concentração inicial do adsorvato
C_e	Concentração de equilíbrio do soluto
CH ₄	Metano
C_i^{exp}	Concentrações experimentais do adsorvato em dado tempo
C_i^{mod}	Concentração calculada pelo modelo cinético
CM	Carbono Mesoporoso
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
D_{ef}	Coeficiente de difusividade efetivo
d_{meso}	Densidade de mesoporos
D_{mol}	Diâmetro do corante
D_p	Diâmetro médio da partícula
D_{POROS}	Diâmetro médio de poros
Ev	Elétron-volt
FeCl ₃	Cloreto de ferro
FeSO ₄	Sulfato ferroso
F0	Função objetivo
G	Gramma
H	Hidrogênio
h	Hora
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HF	Ácido Fluorídrico
J	Joule
K	Kelvin
Ka	Constante de equilíbrio termodinâmico
KBr	Brometo de potássio
K_L	Constante de equilíbrio da adsorção em multicamada
K_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
K_L	Constante de afinidade de Langmuir
K_L	Constante de equilíbrio da adsorção em multicamada
K_S	Constante de equilíbrio da monocamada de adsorção
k_a^L	Constante cinética de adsorção na multicamada
k_a^S	Constante cinética de adsorção na monocamada
k_p	Números de parâmetros otimizáveis do modelo
KOH	Hidróxido de Potássio
Ks	Constante de equilíbrio da monocamada de adsorção
m	Metro

mg	miligrama
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
n_e	Número de dados experimentais
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
°C	Celsius
P	Pressão
P_0	Pressão inicial
PKa	Constante de dissociação
q_m	Quantidade total retida na superfície dos sítios ativos da monocamada
q_{exp}	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade de máxima de adsorção
q_{mod}	Quantidade adsorvida do corante determinada pelo modelo
R	Constante universal dos gases
R	raio da partícula
R^2	coeficiente de Correlação
S	Enxofre
Si	Silício
S_{MICRO}	Área superficial de microporos
S_{TOTAL}	Área específica total
T	Temperatura
t	Tempo
V_{meso}	Volume de mesoporos
V_{MICRO}	Volume de microporos
V_{TOTAL}	Volume total de poros
$C_e(t)$	Concentração dos corantes na fase líquida na interface sólido líquido
k_f	Coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido externo
q	Capacidade do adsorvente
π	pi
ρ_p	Densidade do material adsorvente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Corantes têxteis.....	16
3.2	Processos de tratamento de efluentes	19
3.3	Adsorção	20
3.4	Cinética	22
3.5	Equilíbrio de adsorção	23
3.6	Termodinâmica de adsorção	29
3.7	Materiais adsorventes	31
3.7.1	Carvões ativados.....	32
3.7.2	Métodos de produção de carvões ativados	34
3.7.3	Carbonos Mesoporosos Ordenados (CMO's)	35
3.7.4	<i>Hard templating</i>	37
3.8	Estado da arte da produção de carbonos mesoporosos ordenados por <i>hard templating</i>.....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Síntese dos carvões.....	44
4.1.1	Impregnação	44
4.1.2	Carbonização	44
4.1.3	Remoção do <i>templating</i>	44
4.2	Caracterização dos carbonos sintetizados	45
4.2.1	Distribuição de tamanho de partículas	45
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	45
4.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	45
4.2.4	Propriedades texturais: fisissorção de N ₂ (BET).....	46
4.2.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	46
4.3	Estudo do efeito do pH	47
4.3.1	Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	47
4.3.2	Especiação química dos corantes	47

4.3.3	Ensaios preliminares de adsorção.....	47
4.4	Ensaios de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção.....	48
4.5	Modelagem matemática	49
4.5.1	RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme) 49	
4.5.2	RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula)	50
4.5.3	Modelo de monocamada-multicamada (MMA)	51
4.6	Resolução dos modelos e estimativa dos parâmetros	52
4.6.1	Estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio	52
4.6.2	Estimativa dos parâmetros da cinética de adsorção	53
4.7	Cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	Caracterização dos carbonos mesoporosos sintetizados	55
5.1.1	Distribuição do tamanho de partícula	55
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.1.3	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	59
5.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	60
5.1.5	Propriedades texturais: fisissorção de N ₂ (BET).....	61
5.1.6	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)...	66
5.2	Estudo do efeito do pH	68
5.2.1	Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	68
5.2.2	Especiação química dos corantes	69
5.2.3	Efeito do pH sobre a adsorção	72
5.3	Ensaios de adsorção.....	77
5.3.1	Metodologia analítica.....	77
5.3.2	Equilíbrio de adsorção.....	78
5.3.3	Parâmetros termodinâmicos.....	87
5.3.4	Cinética de adsorção	90
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	104
6.1	Conclusões	104
6.2	Trabalhos futuros	106
	REFERÊNCIAS.....	107
	APÊNDICE A – Curvas de calibração	124
	APÊNDICE B – Modelagem cinética da adsorção do corante AM pelo CM-A200.....	125

APÊNDICE C – Modelagem cinética da adsorção do corante AM pelo CM-A380.....	128
--	------------

1 INTRODUÇÃO

Anualmente, são produzidas cerca de 7×10^7 toneladas de corantes sintéticos no planeta, e a contaminação da água pela destinação inadequada por parte das indústrias que utilizam esses compostos são um dos principais desafios que afetam o mundo inteiro. Apesar dessas indústrias têxteis possuírem uma contribuição notável para a sociedade e para a economia global, a poluição causada por este descarte incorreto afeta tanto a fauna e flora dos corpos aquáticos onde são descartados, quanto consequentemente a saúde humana (ALI; AL-TOHAMY; SUN, 2022; ALMROTH *et al.*, 2021; CHANDANSHIVE *et al.*, 2020; OLISAH; ADAMS; RUBIDGE, 2021).

Várias tecnologias convencionais de tratamento são usadas para remoção de efluentes com corantes, como eletroquímica, oxidação, ozonização, troca iônica, filtração por membrana, lagoas anaeróbicas, sedimentação, lagoas de aeróbica, coagulação, floculação, degradação fotocatalítica e irradiação gama (GOSWAMI *et al.*, 2022; KUMAR *et al.*, 2021; MALLAKPOUR; LORMAHDIABADI, 2022; RIZVI *et al.*, 2022; VADIVEL; CIKUREL; MAMANE, 2021).

Porém, apesar dessa gama de tratamentos aplicados para a remoção de corantes, o processo de adsorção vem ganhando notoriedade e se mostrando um método promissor para aplicação industrial, devido à sua fácil aplicação, característica não tóxica, alta eficiência de remoção e uma gama de diversos adsorventes disponíveis (LI *et al.*, 2022).

Para a adsorção de poluentes orgânicos como os corantes, um dos materiais mais comumente utilizados como adsorvente são os carvões ativados. Essa utilização é atribuída à sua abundante estrutura de poros e grande área específica da superfície. No entanto, estudos anteriores mostraram que os microporos eram dominantes em carvões ativados comuns provenientes de biomassa, de modo que moléculas volumosas ou macromoléculas não podem penetrar facilmente nos microporos e adsorver neles. Portanto, o desempenho do carvão ativado comum em moléculas volumosas é bastante restrito devido à natureza microporosa dos carvões comuns (WANG *et al.*, 2005; YUAN *et al.*, 2007).

Desta forma, objetivando solucionar esses problemas com os microporos, novas técnicas de modificação de estrutura química dos carvões vêm sendo estudadas. Dentre essas técnicas de produção destaca-se o método de *hard*

templating, que utiliza um molde (ou “*template*”) previamente escolhido, com as características específicas para servir como base para a síntese dos carvões. Após a realização da síntese, o molde é lixiviado e o sólido adquire as características superficiais dos moldes, permitindo a formação de estruturas com características desejadas (LIBBRECHT *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2008).

Neste sentido, o uso de materiais sintetizados por métodos de *hard templating*, com sílicas mesoporosas como molde permitem obter sólidos adsorventes com características específicas pré-determinadas como: estrutura, tamanho e distribuição de poros. Assim, o intuito do trabalho é realizar a síntese de diferentes sólidos aplicados na adsorção de corantes têxteis catiônicos e aniônicos, a fim de estudar a obtenção de materiais de elevado potencial tecnológico, melhorando o tratamento desses efluentes e assim possibilitar a otimização do *scale-up* desse processo de adsorção.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Realizar a síntese de carbonos mesoporosos a partir do método *hard templating* com sílicas mesoporosas e empregar na adsorção de corantes aniônicos e catiônicos.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese de carbonos mesoporosos a partir do método *hard templating* empregando sílicas mesoporosas como moldes, sacarose e água por meio da carbonização sob atmosfera de N₂;
- Caracterizar os carbonos mesoporosos produzidos em termos de suas propriedades físicas, químicas, texturais e morfológicas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), ponto de carga zero (pH_{pcz}), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), distribuição do tamanho de partícula e fisissorção de N₂ (BET);
- Avaliar o potencial de adsorção do corante catiônico azul de metileno em solução aquosa pelos carbonos mesoporosos;
- Avaliar o potencial de adsorção do corante aniônico azul reativo 5G em solução aquosa pelos carbonos mesoporosos;
- Levantar dados experimentais de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção dos carvões produzidos com o corante azul de metileno;
- Aplicar modelagem matemática fenomenológica aos dados de adsorção;
- Avaliar a influência dos parâmetros texturais dos carbonos mesoporosos e dimensões moleculares do adsorvato sobre o comportamento de difusão e equilíbrio de adsorção;
- Avaliar os mecanismos de retenção dos adsorbatos sobre os carbonos mesoporosos.

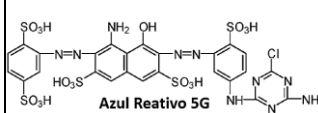
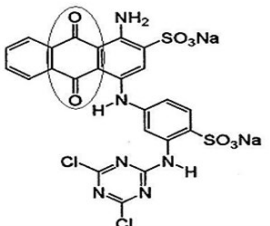
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

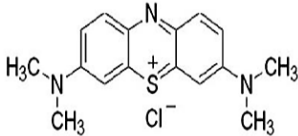
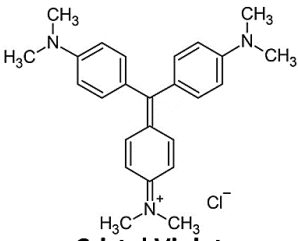
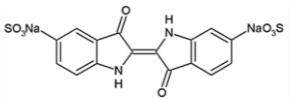
3.1 Corantes têxteis

Os corantes são compostos orgânicos empregados em escala industrial com a função de conferir coloração (SHINDY, 2017). Pesquisas apontam que existem mais de 10.000 tipos de corantes disponíveis comercialmente, que são utilizados nos mais diversos ramos da indústria, como alimentos, papel, borracha, plásticos, cosméticos e têxteis (RATNAMALA; SHETTY; SRINIKETHAN, 2012).

Esses corantes têxteis amplamente empregados pela sociedade atualmente, já são utilizados pela humanidade desde os primórdios das antigas civilizações, onde há relatos da identificação de amostras de tecidos com corantes em tumbas egípcias datadas de 2.500 a.C. (DULLIUS, 2004). Ao longo dos anos, com o escalonamento da utilização dos corantes têxteis, surgiram duas principais formas de classificá-los, uma pelo seu grupo cromóforo, ou seja, grupo responsáveis pela coloração (conforme descrito no Quadro 1) e pelo outro grupo, que é responsável pela fixação do corante à fibra têxtil (KUNZ *et al.*, 2002). A padronização dessa classificação ocorre segundo o Índice Internacional de Cores (*Colour Index International*), o qual padroniza a nomenclatura e identifica cada corante proposto pela *Society of Dyers and Colourists* (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Quadro 1 - Classificação de Corantes Têxteis Conforme Estrutura Química

Classificação	Principais Características	Estrutura química (exemplos de corantes)
Corantes azo	- Definido por possuir estruturas químicas com grupamento (-N=N-); - Classe mais importante e utilizada de corantes têxteis (65% de todos os corantes comerciais); - Elevada resistência a luz, brilho e custo-benefício.	 Azul Reativo 5G
Corantes antraquinona	- Baseado na estrutura 9,10 – antraquinona; - Segunda classe de corante têxtil mais importante e antiga; - Elevado brilho, resistência e estabilidade, porém baixo custo-benefício.	 Azul Reativo 4

Corantes fenotiazínicos	• Caracterizado pela presença do núcleo fenotiazínicos: dois anéis benzínicos ligados por dois átomos de S e N; • Possuem variados padrões de substituição e, de acordo com a natureza dos substituintes, possuem diferentes características e aplicações.	 Azul de Metileno
Corantes triarilmetano	• Caracterizado pelo grupo trifenilmetano; • Ampla aplicação, deste tingimento têxtil, fabricação de móveis até coloração bacteriológica; • Geralmente tóxicos e cancerígenos.	 Cristal Violeta
Corantes indigoide	• Caracterizado por dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos receptores de elétrons (C=O) ligados ao anel benzênico; • Baixa solubilidade, alta fixação, resistência a luz e baixa resistência a lavagem.	 Corante Índigo Carmim

Fonte: Adaptado de Batista (2019), Lopes (2017), Scheufele (2014), Souza (2015) e Zanoni e Yamanaka (2016)

Já a classificação do corante frente à fixação na fibra têxtil está exemplificada abaixo no Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação dos Principais Corantes Conforme Fixação à Fibra

Classificação	Principais Características
Reativos	• Os sítios do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes influenciadas pelo calor e pH. • Formados principalmente por cromóforos azo e antraquinona; • Possuem elevada solubilidade e um processo de tingimento simples; • Principal classe de corantes em escala mundial (correspondente a 23,6% da produção).
Ácidos ou aniônicos	• A fixação do corante à fibra ocorre por meio de interações de van der Waals, interações iônicas, ou ligações de hidrogênio entre os sítios aniônicos do composto e os sítios catiônicos da fibra. • Composição química baseada em substâncias antraquinona, azo, azina, triarilmetanos, dentre outros; • Segunda maior classe de corantes (18,5% da produção mundial).

Dispersos	• Processo de tingimento atrelado a uma fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicado com auxílio de agentes dispersantes ou termo fixação; • Formados em geral por cromóforos azo, antraquinona, nitro, dentre outros.
Diretos	• Fixação da coloração por adsorção via interações de Van de Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos; • Formado principalmente por cromóforos azo, diazo e ftalocianinas.
Catiônicos ou básicos	• Tingimento ocorre através de interações (Van der Waal ou ligações de hidrogênio) entre os sítios catiônicos (positivos) do corante e os sítios aniônicos (negativos) da fibra; • Seus principais cromóforos são os grupos azo, antraquinona, fenotiozinico, dentre outros.

Fonte: Adaptado de Lopes (2017), Santos (2004), Zanoni e Yamanaka (2016)

Em acordo com o descrito no Quadro 1, quando levamos em conta o grupo cromóforo para classificação de corantes, a classe com maior representatividade é a do tipo azo. Os corantes que fazem parte deste grupo possuem estruturas químicas com grupamento (-N=N-), e são conhecidos pela elevada resistência a luz, brilho e custo-benefício (LOPES, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Um exemplo desta classe de corantes é o azul reativo 5G, que é distribuído pela Texpal Indústria Química, e muito utilizado em indústrias têxteis e lavanderias industriais no tingimento de tecidos de algodão. Ele também possui dois grupos reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento cloro triazina (TEXPAL, 2005). Assim, por sua estrutura conforme sua fixação à fibra, também é classificado como um corante reativo, onde possui elevada solubilidade, um processo de tingimento simples e um caráter aniônico (SCHEUFELE, 2014).

Já o azul de metileno conforme mostrado anteriormente, é um exemplo de corante do tipo fenotiazinico. De acordo com a classificação com sua fixação a fibra, ele faz parte da classe dos catiônicos (possuem cargas positivas), que se ligam através de interações de Van de Waals ou ligações de hidrogênio com os sítios negativo dos tecidos. Além disso, este corante é muito utilizado para o tingimento de algodão, lã e papel (LIU *et al.*, 2012; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Porém, além da ampla aplicação, possui em sua estrutura compostos presentes em histamínicos e antipsicóticos, o que intensifica seu efeito tóxico sobre o ecossistema aquático e até os seres humanos se descartado da maneira incorreta (BATISTA, 2019).

Além dos corantes já citados, outro exemplificado acima é o corante cristal violeta, também conhecido como violeta básico, violeta genciana e violeta metila 10B.

Este corante pertence ao grupo dos triarilmetanos, caracterizados pela presença do grupamento trifenilmetano. Também faz parte da classe dos corantes básicos ou também chamados de catiônicos, característicos por sua interação devido a carga positiva da sua molécula. Ele é muito utilizado como indicador de pH, é um ingrediente ativo na coloração de Gram, e também utilizado como tintura para algodão, seda e impressões. Apesar de muito versátil, apresenta potencial poluidor e cancerígeno se obtiver o destino incorreto após sua utilização (BATISTA, 2019; GÓES, 2013; MITTAL *et al.*, 2010).

3.2 Processos de tratamento de efluentes

Para evitar o destino incorreto desses e dos demais resíduos industriais, a CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, descreve as condições e padrões de lançamento de efluentes. A resolução detalha que os resíduos de qualquer fonte poluidora só podem ser lançados diretamente nos corpos aquáticos após o devido tratamento, e cumprimento de parâmetros estabelecidos. Assim, para o atendimento da normativa, o emissor deve deter posse de tecnologias ambientalmente e economicamente adequadas, que sejam compatíveis com os corpos receptores (CONAMA, 2011).

Desta forma, para o atendimento da legislação e destinação correta dos efluentes industriais, cada vez mais vem sendo pesquisadas técnicas de tratamento por estudiosos das ciências exatas e engenharias (ARAÚJO *et al.*, 2016). Convencionalmente, o tratamento de efluentes consiste em uma combinação de tratamentos físicos, biológicos e químicos, aplicados de acordo com a necessidade e complexidade do processo envolvido. Esses tratamentos são divididos em: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário (SONUNE; GHATE, 2004).

No tratamento preliminar objetiva-se a remover os poluentes mais grosseiros que possam afetar ou diminuir a efetividade dos demais tratamentos. Alguns exemplos desses tratamentos são o gradeamento e o desarenador (também conhecido como caixa de remoção de areia) que removem os sólidos mais grosseiros evitando obstruções, materiais flutuantes e danificações em equipamentos eletromecânicos (DE MENEZES; MENDONÇA, 2017).

O tratamento primário é caracterizado pela retirada dos sólidos facilmente sedimentáveis. Para esse processo os tratamentos mais aplicados são a coagulação,

floculação e sedimentação, que geralmente são atrelados ao uso de equipamentos flocluladores e decantadores em conjunto com agentes físico-químicos (sendo os agentes mais comumente empregados o FeCl_3 , FeSO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, para facilitar e acelerar a etapa de remoção de poluentes (JORDÃO; PESSÔA; VON SPERLING, 2006; TARGINO, 2020).

Já o tratamento secundário é um tratamento biológico utilizado para reduzir a carga orgânica, e para controlar a coloração do efluente. Isso é feito por meio de reações bioquímicas, com a ajuda de microrganismos em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Essa matéria orgânica se transforma em sólidos sedimentáveis ou gases, separando-se do resíduo a ser tratado (BES-PIÁ *et al.*, 2010; GHALY *et al.*, 2014).

Para resíduos que necessitam tratamentos mais específicos, são aplicados os tratamentos terciários ou também conhecidos como tratamentos avançados. Existe uma vasta gama de tratamentos englobados nesta classe, e todos estão ligados a um refinamento de poluentes característicos e melhoria na qualidade dos efluentes. Dentre esses tratamentos estão a ozonização, a reação de Fenton ou foto-Fenton, fotocatalise heterogênea, filtração, troca iônica, e adsorção (FERREIRA, 2007; GIORDANO, 2004).

3.3 Adsorção

Um dos tratamentos terciários mais aplicados no tratamento de água e efluentes de corantes têxteis, é o processo de adsorção. Esse grande destaque deve-se à sua facilidade de operação, custo-benefício, baixo consumo de energia, grande versatilidade, alta eficiência e potencial de regeneração dos adsorventes (SRIVASTAVA *et al.*, 2021; TAN *et al.*, 2015).

A adsorção é um processo físico-químico que envolve transferência de massa, na qual ocorre a migração de um ou mais componentes da fase fluida que pode ser líquida ou gasosa, denominada adsorvato, para a superfície de um sólido (adsorvente) (RHEINHEIMER, 2016; SILVA, 2020). A adsorção pode ocorrer de duas formas, por um processo químico, conhecido como quimissorção ou por um processo físico chamado fisissorção (DĄBROWSKI, 2001; SANTOS, 2017).

A fisissorção é uma interação mais fraca, que envolve forças intermoleculares, como van der Waals, interações eletrostáticas (polarização e dipolo), interações de hidrogênio, e empilhamento $\pi - \pi$ (LIU *et al.*, 2021; ZUIM, 2010). Neste tipo de

adsorção pode ocorrer a formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica, além disso, não há troca elétrons nas interações, o calor de adsorção é baixo, e o processo só é estável em temperaturas abaixo de 150°C (ELIZABETH MENDES CARVALHO, 2010; PAIVA, 2011).

Já na quimissorção, há a formação de uma ligação química, resultante da troca de elétrons entre os sítios da superfície do adsorvente e as moléculas do soluto. Essas ligações podem ser tanto iônicas, covalentes, quanto uma mistura das duas. Nas ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétron por meio da superfície pode decidir tanto a capacidade de formação, quanto a força da ligação. Logo para as ligações covalentes, só há a formação de ligação se o adsorvente possuir orbitais com elétrons solitário capazes de realizar a covalência. Desta forma, pela natureza de seu processo de ligação, a quimissorção é mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a adsorção física. Outra característica desse tipo de adsorção, é a formação de apenas uma única camada molecular (ELIZABETH MENDES CARVALHO, 2010; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A eficiência do processo de adsorção depende de vários fatores, como características do adsorvente, características do adsorvato e condições de operação da adsorção (FERNANDES, 2005). As características dos adsorventes são afetadas pela área superficial, distribuição e tamanho de poros, e tipo de grupos funcionais presentes na superfície. Esses parâmetros de superfície influenciam diretamente nas interações eletroestáticas e não eletroestáticas, e podem ser fatores dominantes no mecanismo de adsorção e na eficácia do processo (PAIVA, 2011; RÁPÓ; TONK, 2021). Ademais, a distribuição de poros e principalmente o tamanho de poros do adsorvente (microporos, mesoporos ou macroporos), em conjunto com o tamanho da molécula do adsorvato impactam significativamente na capacidade adsortiva (ZUIM, 2010).

Para o adsorvato, além do tamanho da molécula, características que são imprescindíveis de serem analisadas e que possuem grande efeito na adsorção são a polaridade, hidrofobicidade, solubilidade e acidez/basicidade (ZUIM, 2010). Além das características do adsorvente e do adsorvato, as condições de operação são preponderantes para um bom resultado, e as mais impactantes são: temperatura (a elevação da temperatura pode favorecer ou desfavorecer, depende de cada sistema adsorvato-adsorvente), pH (pode favorecer ou desfavorecer a atração eletroestática dependendo das características de cada adsorvente e adsorvato), velocidade de

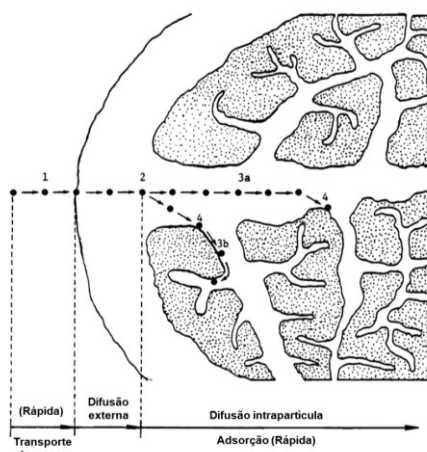
agitação (influencia na condição de dispersão das partículas, impactando no transporte convectivo e difusão externa de massa durante a adsorção), concentração de adsorvente (em grande parte dos casos quanto maior há uma maior tendência de ocorrer uma taxa de adsorção mais elevada), tamanho das partículas (quanto menor maior a área de contato) e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção ou atuando como agentes auxiliares na adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020; PAIVA, 2011; SCOTT, 2009; WEBER; SMITH, 1986).

3.4 Cinética

A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida em relação ao tempo, e envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa, para o interior da partícula do adsorvente, os quais migram através dos poros até as regiões mais interiores da partícula. A força motriz para que ocorra essa transferência de massa é a diferença entre a concentração do adsorvato na solução e na superfície do material adsorvente até atingir o equilíbrio (CAETANO, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Esse processo de transferência de massa ocorre majoritariamente em quatro etapas (conforme descrito na Figura 1): 1) transferência de massa do adsorvato do seio da solução até a camada limite por mecanismo convectivo; 2) difusão do sólido através da camada limite hidrodinâmica em torno da partícula adsorvente até a superfície do sólido (conhecida como difusão externa ou difusão no filme); 3) transporte difusivo do sólido adsorvente através dos poros internos (difusão interna); e 4) adsorção na superfície, onde ocorre a interação do adsorvato com um sítio ativo disponível do adsorvente (WEBER JR; SMITH, 1986).

Figura 1 – Etapas da transferência de massa em adsorção em sólidos porosos



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1986)

Em muitos casos, as etapas 1 e 4 de transferência de massa não são consideradas limitantes, uma vez que a agitação do sistema é suficiente para evitar a ocorrência de um gradiente de concentração no seio da solução, e a adsorção nos sítios é, comumente, considerado um processo praticamente instantâneo. Desta forma, as etapas que geralmente controlam a cinética de adsorção são a difusão externa e difusão intrapartícula (Etapas 2 e 3) (BADRUZZAMAN; WESTERHOFF; KNAPPE, 2004; BONETTO, 2016; CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; QIU *et al.*, 2009).

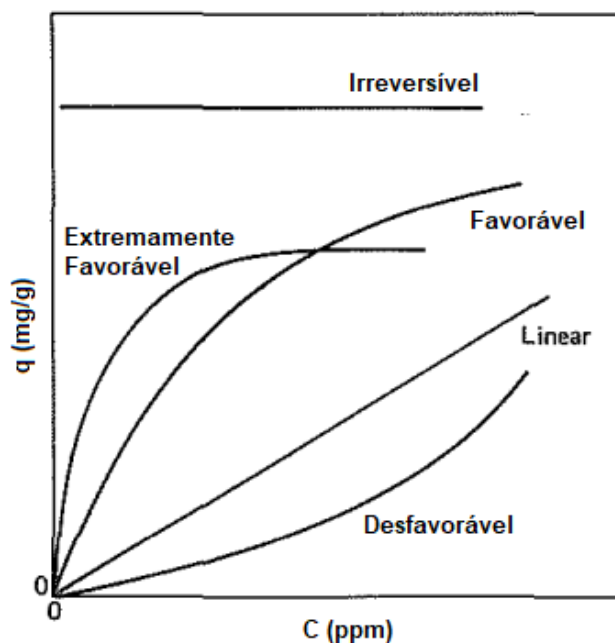
Para descrever esses processos de cinética, vários modelos são empregados na literatura, como, por exemplo, o modelo de adsorção nos sítios do adsorvente, chamado de modelo de Thomas; modelo de adsorção em monocamada-multicamada; o modelo de resistência interna a transferência de massa, chamado de modelo de difusão intrapartícula; o modelo de resistência externa a transferência de massa, chamado de modelo de difusão no filme; e mais uma série de modelos. Assim, dependendo de cada aplicação e condição, pode-se aplicar uma equação mais adequada para descrever os dados experimentais (ALBERTI *et al.*, 2023; BAPTISTA J., 2023; SANTOLIN, 2022).

3.5 Equilíbrio de adsorção

Além da avaliação da cinética, é imprescindível determinar o equilíbrio de adsorção, que ocorre quando a concentração do adsorvato na fase líquida é constante, e a partir deste é possível definir a capacidade do adsorvente a uma dada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A partir dos dados obtidos em diferentes concentrações do adsorvente, dada a mesma temperatura, é possível plotar gráficos conhecidos como isotermas, cruzando os dados da capacidade de adsorção com a concentração do adsorvato no equilíbrio. O comportamento dessas isotermas podem definir como se configura o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Quando a quantidade adsorvida pelo sólido adsorvente é proporcional a massa do adsorvente adicionada, pode-se obter uma curva do tipo linear. Quando o adsorvente apresenta uma alta capacidade de adsorção, é possível observar curvas com maior coeficiente angular (curvas convexas para cima), e consequentemente maior capacidade de remoção com menor quantidade do adsorvente. Nos processos de adsorção desfavoráveis, que acontecem raramente, a massa retida pelo adsorvente é baixa mesmo com a alta concentração do adsorvente no meio, e apresentam curvas côncavas para baixo. Por sua vez, uma isoterma de adsorção irreversível revela que a massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993), podendo estes tipos de isotermas serem visualizados na Figura 2.

Figura 2 – Perfis típicos de isotermas de adsorção

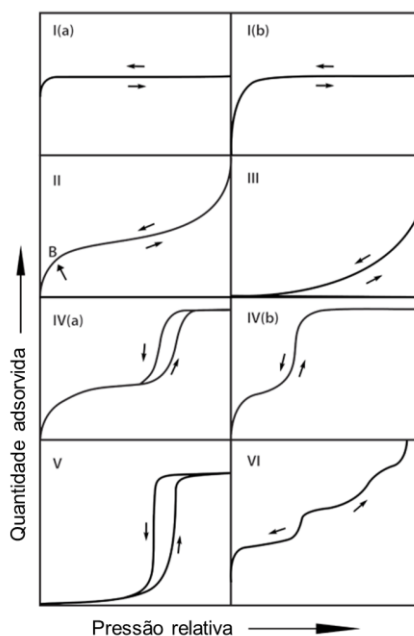


Fonte: McCabe, Smith e Harriott (1993)

Outra classificação muito importante em relação ao formato das isotermas de equilíbrio d adsorção é a definida pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) (THOMMES *et al.*, 2015), onde pode-se associar o comportamento da

isoterma as estruturas de poros específicas na adsorção de gases por sólidos. Esta classificação está presente na Figura 3.

Figura 3 – Classificação das isotermas de fisissorção.



Fonte: Thommes et al. (2015)

As isotermas que apresentam o comportamento do Tipo I são reversíveis e caracterizam sólidos microporosos, com superfícies pequenas, os quais pode-se citar como exemplo zeolitas, alguns carvões ativados e determinados óxidos porosos. Esta classificação de isoterma é dividida em duas, onde o Tipo I (a) é referente a materiais que possuem microporos estreitos (largura < 1 nm) e a do Tipo I (b) materiais com distribuição do tamanho de poros mais ampla ($< 2,5$ nm) (BEATRIZ; CÂMARA, 2019; THOMMES *et al.*, 2015).

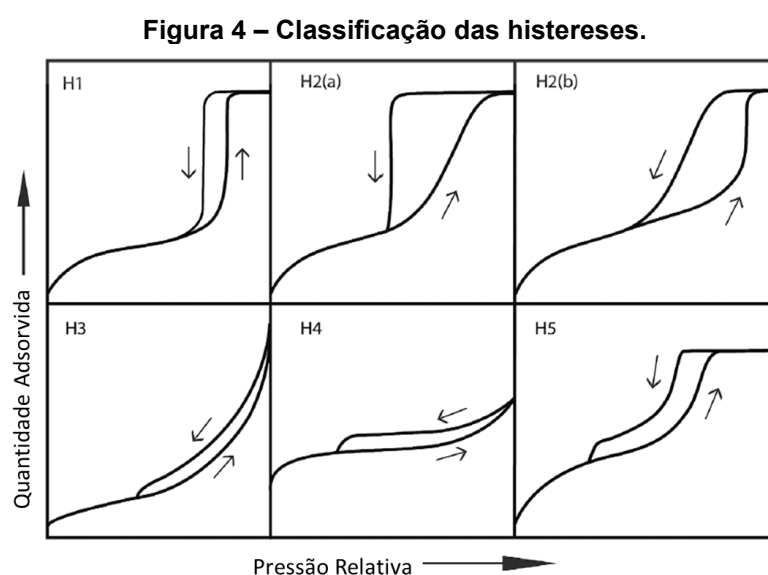
Já as isotermas do Tipo II são reversíveis, fornecidas pela fisissorção da maioria dos gases em superfícies não porosas ou macroporosas. Onde o ponto de inflexão demonstra a completa formação da monocamada, e o início da formação da multicamada. As isotermas do Tipo III, também estão relacionadas com sólidos não porosos ou macroporosos. Além disso, não são tão comumente encontradas, e são caracterizadas por interações adsorvente-adsorbato relativamente mais fracas, não apresentando o ponto de inflexão (LESSA, 2012; THOMMES *et al.*, 2015).

O tipo IV caracteriza-se por adsorventes mesoporosos, e sua adsorção é determinado pelas interações com o sólido e pelas interações intermoleculares no estado condensado. Esse comportamento está intimamente ligado ao fenômeno de

condensação capilar, que justifica uma maior adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não porosos. Esta classificação de isoterma é dividida em dois tipos, onde no Tipo IV (a) a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura. Já as curvas do Tipo IV (b) apresentam mesoporos de menor largura, em formatos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES *et al.*, 2015).

Para as isotermas do tipo V, na faixa inicial de P/P_0 , o formato da isoterma é muito semelhante ao do Tipo III e isso é atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Em P/P_0 mais alto, o agrupamento molecular é seguido por preenchimento de poros. Um exemplo, são as isotermas do Tipo V observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos (NASCIMENTO *et al.*, 2020; THOMMES *et al.*, 2015).

Dentre essas classificações de isotermas, também há a classificação das histereses presentes como apresentado na Figura 4. A do tipo H1 é encontrada em materiais com uma faixa estreita de mesoporos uniformes, como exemplos *templates* de sílicas e carbonos mesoporosos ordenados. É caracterizada pelo circuito estreito e íngreme, que é um sinal claro de condensação retardada durante a adsorção (THOMMES *et al.*, 2015).



Fonte: Thommes *et al.* (2015)

As histereses do tipo H2 são dadas por estruturas de poros mais complexas, onde o efeito de rede é importante. Para o tipo H2 (a), há um ramo de dessorção muito íngreme atribuído ao bloqueio e percolação de poros. São encontradas em géis de sílica, vidros porosos e alguns materiais mesoporosos como SBA-16 e KIT-5. Para o tipo H2 (b), também há efeito de bloqueio de poros, mas neste caso a distribuição do tamanho de poros é muito maior. Alguns exemplos de materiais com este comportamento são espumas de sílicas mesocelulares e sílicas mesoporosas ordenadas após tratamento hidrotermal (NEIMARK, 1991; THOMMES *et al.*, 2015).

Já as histereses do tipo H3 possuem duas características distintas, primeiramente a parte superior se assemelha a uma isoterma do tipo II, e por segundo o limite inferior de dessorção está localizado em P/P_0 mais baixas. A rede de poros consiste em macroporos que não estão completamente preenchidos com condensado. O tipo H4 está associado ao preenchimento de microporos, principalmente quando observadas em baixas pressões de P/P_0 . É característico de zeólitas, zeólitas mesoporosas e de carbonos micro-mesoporosos. Por fim, as histereses do tipo H5, que não são tão comumente encontradas, possuem uma forma distinta associadas a certas estruturas de poros. Apresentam mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, como por exemplo, sílicas de modelos hexagonais (MENDIOROZ *et al.*, 1987; THOMMES *et al.*, 2015).

Além dessas classificações oficiais, para quantificar a adsorção é possível utilizar alguns modelos matemáticos de isotermas de adsorção. Estas isotermas possibilitam determinar a concentração de equilíbrio do soluto (C_e) expressa geralmente em mg L^{-1} , e a capacidade do adsorvente no equilíbrio (Q_e) dada geralmente em mg g^{-1} (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Inúmeros modelos de isotermas foram propostos para representar matematicamente o fenômeno de adsorção. Os mais utilizados para representar os ensaios de adsorção são os modelos de Langmuir (1916) e Freundlich (1925). O modelo matemático de Langmuir, é um modelo fenomenológico, que considera que a adsorção ocorre em uma monocamada, que não ocorrem interações entre as moléculas adsorvidas, onde a capacidade de adsorção é independente da ocupação dos sítios vizinhos, e que todos os sítios de adsorção são equivalentes (ATKINS; PAULA, 2008). Este modelo de isoterma de Langmuir pode ser expresso conforme a Equação 1:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (1)$$

Sendo $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade de máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo de Freundlich, é um modelo empírico, muito utilizado para descrever processos de adsorção que ocorrem em multicamadas, em sólidos com superfície heterogêneas, considerando as diferentes energias adsorptivas dos sítios conforme cada interação adsorvente/adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Neste modelo a capacidade de adsorção q_e aumenta junto com o aumento da concentração do adsorvato no equilíbrio, exceto para casos de concentrações muito elevadas (onde o modelo não prevê a saturação dos sítios) (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020). O modelo de Freundlich é dado pela Equação 2 (RAMOS *et al.*, 2009):

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (2)$$

Sendo K_F a constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$) e $1/n$ a constante de heterogeneidade da superfície (adimensional).

O valor de n deve possuir um valor entre 1 e 10, e quanto maior seu valor, melhor a interação do adsorvato com o adsorvente, propiciando uma boa separação. Caso o valor de n seja inferior a 1, é indicativo que o adsorvato possui maior interação com o solvente do que com o adsorvente, implicando em uma adsorção ineficiente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Outros modelos muito utilizados atualmente derivaram de adaptações dos citados anteriormente, como por exemplo Brunauer, Emmett e Teller (1938) que utilizam uma modificação da isoterma de Langmuir, considerando a adsorção em multicamadas. As considerações ligadas a uniformidade da superfície, distribuição de sítios e influência dos sítios vizinhos negligenciável são as mesmas utilizadas na isoterma de Langmuir para monocamada. Porém, neste caso é introduzido um conceito distinto, onde a energia da monocamada é diferente daquela para a segunda e para as demais camadas, neste caso estão ligados à energia de liquefação (ALBERTI *et al.*, 2023; RUTHVEN, 1984; SCHEUFELE, 2014). Este modelo chamado de isoterma de BET é dado pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]} \quad (3)$$

Sendo, q_e a quantidade total adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}), q_m é a quantidade total retida na superfície dos sítios ativos da monocamada (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorvente na fase líquida na condição de equilíbrio (mg L^{-1}), K_S é a constante de equilíbrio da monocamada de adsorção (L mg^{-1}) e K_L a constante de equilíbrio da adsorção em multicamada (L mg^{-1}).

3.6 Termodinâmica de adsorção

Além das informações de equilíbrio e cinética, os parâmetros termodinâmicos auxiliam no estudo da adsorção, fornecendo informações importantes sobre o processo. Dentre os parâmetros termodinâmicos estudados para a aplicação empregadas na adsorção, se destacam a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH), e variação de entropia (ΔS), que fornecem informações sobre a espontaneidade do processo, as naturezas das interações, a relação com o aumento ou redução da temperatura e o grau de desordem, que são cruciais para entender os mecanismos envolvidos (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014; BONETTO, 2016).

A variação da energia de Gibbs (ΔG) dada em kJ mol^{-1} está relacionada com a espontaneidade do processo, em que valores negativos desse parâmetro indicam processos espontâneos, ou seja, processos favoráveis onde o adsorvente possui uma elevada afinidade pelo sólido. Já valores maiores do que zero indicam processos que não são espontâneos, e onde não há uma afinidade elevada. O ΔG pode ser calculada através da relação termodinâmica (KORETSKY, 2012; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), conforme a Equação 4:

$$\Delta G = -RT \ln(K_a) \quad (4)$$

Em que, K_a é a constante adimensional de equilíbrio termodinâmico, T a temperatura absoluta do sistema (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Essa equação pode ser trabalhada e aplicada em diversos processos, um exemplo disso é a adaptação que é feita para calcular ΔG em sistemas de adsorção em multicamadas, como é o caso em que ocorre o emprego da isoterma de BET. Para a determinação dessas equações são necessárias algumas considerações, e neste caso esse modelo considera a adsorção na monocamada e na multicamada como processos distintos. Pode-se neste caso considerar também que as constantes K_s e K_L detêm as mesmas unidades da constante de Langmuir ($L\ mg^{-1}$), e que as moléculas do corante são fracamente carregadas. Logo, neste caso, é possível calcular ΔG na monocamada (Equação 5) e para a multicamada (Equação 6) conforme o equacionamento apresentado abaixo (SCHEUFELE, 2014; WANG *et al.*, 1998).

$$\Delta G_1 = -RT\ln(K_s) \quad (5)$$

$$\Delta G_2 = -RT\ln(K_L) \quad (6)$$

Sendo K_s é a constante de equilíbrio da monocamada de adsorção ($L\ mg^{-1}$) e K_L a constante de equilíbrio da adsorção em multicamada ($L\ mg^{-1}$).

Outra propriedade termodinâmica importante é a variação de entalpia ΔH . Valores positivos são indicativos de que o processo é endotérmico, e que neste caso o aumento de temperatura no sistema favorece a adsorção. Já valores negativos indicam que o processo é exotérmico, e que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura do sistema. Outra aplicação relevante é a avaliação dos valores de ΔH para caracterizar a natureza do processo adsorptivo. Em processos endotérmicos, valores de ΔH entre $40\ kJ\ mol^{-1}$ e $800\ kJ\ mol^{-1}$ indicam adsorção química, e valores entre $0\ kJ\ mol^{-1}$ e $40\ kJ\ mol^{-1}$ adsorção física (ASGHER; BHATTI, 2012; ÇELEKLI; İLGÜN; BOZKURT, 2012; MARTINS *et al.*, 2013; MITTAL *et al.*, 2009; WU, 2007).

Já a variação de entropia (ΔS) é utilizada entender a aleatoriedade do processo. Valores negativos indicam um aumento na ordenação do sistema na interface entre o adsorvente e o adsorvato. Em contrapartida valores positivos estão associados a um aumento na desordem neste processo (ERRAIS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011b).

Assim, pode-se calcular os valores de ΔH e ΔS por meio da determinação do coeficiente angular e linear dos valores da constante de equilíbrio termodinâmico em diferentes temperaturas. Para isso, aplica-se a equação de van't Hoff (Equação 7).

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Sendo K_a é a constante de equilíbrio termodinâmico, T a temperatura absoluta do sistema (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

3.7 Materiais adsorventes

Os materiais adsorventes são sólidos geralmente muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido à sua elevada área superficial, podendo ser de origem orgânica, inorgânica, sintética ou natural (RHEINHEIMER, 2016; W JOHN THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Esses adsorventes podem ser classificados de acordo com as suas características químicas (ácida/básica), morfológicas (materiais amorfos, cristalinos) ou com suas propriedades texturais (área superficial, tamanho, volume e distribuição de poros) (BIAZON, 2008).

Em relação ao tamanho dos seus poros, foram classificados pela IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada) como microporosos, mesoporosos ou macroporosos. Concordantemente com cada uma dessas classificações de tamanho de poros, esses sólidos possuem aplicações específicas conforme indicado no Quadro 3 (THOMMES *et al.*, 2015):

Quadro 3 - Classificação de poros segundo a IUPAC

Tipo de poro	Diâmetro médio	Principal Aplicação
Microporos	Menor que 2 nm	Associados à elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes comuns
Mesoporos	Entre 2 e 50 nm	Muito aplicados para adsorção de moléculas orgânicas de maiores dimensões como corantes, fármacos, defensivos agrícolas, dentre outros compostos químicos.
Macroporos	Maior que 50nm	Possuem menor aplicação na adsorção, mas comumente servem como meio para transporte de moléculas do adsorbato

Fonte: Adaptado de Gregg, Sing e Salzberg (1967), Silva (2015), Thommes *et al.*, (2015)

Para que o material seja considerado um bom adsorvente, há um conjunto de propriedades que ele precisa atender. Deve possuir um elevado volume interno, que seja acessível as moléculas do adsorvato, é desejável também que tenha boas propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência cinética e ao atrito, é esperado uma elevada capacidade de regeneração após a utilização e principalmente que seja um material economicamente acessíveis para competir com os demais tratamentos disponíveis no mercado (LUÍS, 2009; W JOHN THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Apesar de possuírem características de um bom adsorvente, mesmo estando nas condições ótimas de operação favoráveis como temperatura, pH, velocidade de agitação e concentração, não há um adsorvente universal que apresente capacidade de adsorção mais elevada que todos os demais adsorventes para todas as aplicações. Desta forma, faz-se necessário o desenvolvimento e utilização de diferentes sólidos aplicados na adsorção, e atualmente os materiais que mais possuem destaque são as zeólitas, as aluminas, as sílicas mesoporosas e principalmente os carvões ativados (COSTA, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SILVA, 2021).

3.7.1 Carvões ativados

Atualmente os carvões ativados são conhecidos como os sólidos adsorventes mais empregados para remover impurezas e contaminantes presentes nos mais diversos fluidos, devido as suas propriedades morfológicas e texturais, além de possuir um baixo custo e uma abundância de precursores (IRURETAGOYENA *et al.*, 2020; SOARES, 2014). Esses carvões são materiais orgânicos, constituídos de uma estrutura grafitica e com elevada área superficial (entre 500 e 3000 m² g⁻¹). São comumente comercializados na forma de pó (com partículas inferiores a 100 µm) ou granular (diâmetro entre 1 e 5 mm) (AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011; BOLIGON, 2015).

O carvão ativado possui uma superfície química constituída de uma matriz de carbono ligada a heteroátomos de elementos como: oxigênio, fósforo e enxofre. Esses átomos presentes na superfície, devido suas diferentes eletronegatividades, geram características específicas de cada carvão, e que influenciam na eficiência da adsorção. Para alterar a superfície química dos carvões são utilizadas técnicas como ativação que pode ser tanto química, quanto física, tratamentos térmicos, e

tratamentos em fase líquida que utilizam substâncias oxidantes (BOEHM, 1994; BOLIGON, 2015; WIBOWO *et al.*, 2007).

Comercialmente os carvões ativados mais empregados são de matérias-primas mais caras e/ou não renováveis, como petróleo, carvão mineral, madeira, turfa e lignite. Para resolver esse problema, recentemente diversos estudos vêm sendo conduzidos, acerca da utilização de matérias-primas de carvão ou biomassa modificada como adsorventes alternativos e mais economicamente viáveis. Esses carvões de biomassas são produzidos a partir de processos de degradação e carbonização de biomassas ou outros resíduos, e tem apresentado ótimos resultados, mostrando-se sustentáveis, de baixo custo e capazes de oferecer energia e água limpa (ABDULLAH; TAN; LIM, 2011; GWENZI *et al.*, 2017).

No geral, os carvões ativados possuem diversas aplicações como adsorventes, para descoloração, filtração, purificação, desintoxicação, separação de líquidos e gases, além de estarem presentes em diversas áreas como química, farmacêutica, alimentícia, petrolífera, automotiva, nuclear e para tratamento de água (BANSAL; GOYAL, 2005). Porém, apesar dos grandes avanços e da notoriedade dos carvões ativados, ainda são necessárias mais informações para atingir a implementação em grande escala de métodos, para a remoção bem-sucedida de contaminantes como corantes, onde estão sendo estudados novos métodos de produção de carvões para melhoria das características morfológicas e texturais(CUKIERMAN; NUNELL; BONELLI, 2019; YUAN *et al.*, 2007).

No geral, os carvões ativados possuem diversas aplicações como adsorventes, para descoloração, filtração, purificação, desintoxicação, separação de líquidos e gases, além de estarem presentes em diversas áreas como química, farmacêutica, alimentícia, petrolífera, automotiva, nuclear e para tratamento de água (BANSAL; GOYAL, 2005). Porém, apesar dos grandes avanços e da notoriedade dos carvões ativados, ainda são necessárias mais informações para atingir a implementação em grande escala de métodos, para a remoção bem-sucedida de contaminantes como corantes, onde estão sendo estudados novos métodos de produção de carvões para melhoria das características morfológicas e texturais(CUKIERMAN; NUNELL; BONELLI, 2019; YUAN *et al.*, 2007).

3.7.2 Métodos de produção de carvões ativados

A produção de carvões ativados é constituída basicamente de duas etapas principais, a pirólise da matéria-prima e em seguida a ativação. Esse processo de pirólise, é uma etapa de aquecimento que ocorre em atmosfera inerte, com temperaturas geralmente variando de 400°C até 800°C. Nesta carbonização, removem-se os componentes voláteis e gases leves, como CO, H₂, CO₂ e CH₄, produzindo assim, uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a posterior ativação. Neste caso, os parâmetros mais relevantes, e que irão influenciar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: temperatura e o tempo de ativação, a taxa de aquecimento, o fluxo de gás de arraste, a natureza da matéria-prima e a pressão (CLAUDINO, 2003; EL-RAIE *et al.*, 2016; GRYCOVÁ; KOUTNÍK; PRYSZCZ, 2016).

Após a carbonização, ocorre a ativação, que basicamente consiste em submeter o sólido carbonizado a reações secundárias, objetivando desenvolver um aumento da área superficial. Esse processo pode ser separado em três fases: primeiramente ocorre a abertura de poros previamente inacessíveis, em seguida o desenvolvimento de novos poros pela ativação propriamente dita, e pôr fim a ampliação dos poros existentes. Além do aumento de poros, a ativação tem a finalidade de otimizar as características específicas para aplicação do carvão, como a distribuição de poros, a área superficial específica, a atividade química de superfície e resistência mecânica (LI *et al.*, 2008; SOARES, 2002). Alternativamente, em alguns métodos, a ativação e a pirólise podem ser realizados simultaneamente por uma técnica chamada de “*one-pot methods*” (MA *et al.*, 2013).

A ativação pode ser feita por dois métodos distintos, a ativação química e a ativação física (LIOU; WU, 2009). A ativação física produz carvões ativados com diferentes tamanhos de poros, dependendo do tipo de agente ativador utilizado. Os mais comuns são o dióxido de carbono, o vapor de água ou uma mistura de ambos (LIEW *et al.*, 2018). Esse tipo de processo tem entre suas principais vantagens o fato de não ser corrosivo, evitando a utilização de produtos químicos para a etapa de lavagem, eliminando os gastos com reativos (PEGO, 2016).

Porém, nesta ativação são utilizadas temperaturas mais elevadas, podendo chegar até 1100 °C, e a característica principal é a formação de microporos. Este tipo de poro é indicado para adsorção de moléculas menores, como de gases, porém

dificulta a adsorção de moléculas maiores como as de corantes (MORENO-CASTILLA *et al.*, 2001; RAMOS *et al.*, 2009; YUAN *et al.*, 2007). Além disso, outra desvantagem é que a ativação física apresenta um rendimento menor devido a eliminação de uma grande quantidade da massa interna de carbono durante sua produção (AHMADPOUR; DO, 1996; PEGO, 2016).

Em contrapartida, na ativação química o material é misturado com agentes químicos como o ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Geralmente nesse tipo de processo, a carbonização e a ativação são realizadas em conjunto, devido ao agente químico auxiliar na degradação térmica, contribuindo para a formação de poros. Devido esse auxílio, a ativação ocorre em temperaturas mais baixas (450°C à 600°C), quando comparado com a ativação física, além de se demonstrar mais economicamente viável e possuir um maior rendimento (PEREIRA, 2012; RASHIDI; YUSUP, 2017; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Diferentes agentes de ativação químicos vêm sendo empregados na produção de carvões ativados, e cada um deles é empregado para fins específicos, de acordo com a necessidades, dependendo das propriedades de superfícies requisitados e do tipo de poro. Como exemplo, agentes alcalinos como o KOH, demonstraram um desempenho associado a um alto volume de poros estreitos, enquanto agentes químicos ácidos como o H₃PO₄ produziram um alto volume de poros com distribuição e tamanhos mais amplos (LIEW *et al.*, 2018; RASHIDI; YUSUP, 2017; SHAMSUDDIN; YUSOFF; SULAIMAN, 2016).

Apesar do emprego desses agentes químicos oxidantes, e do grande número de pesquisas aplicadas para controlar o tamanho dos poros, o domínio dessas estruturas em materiais de carbono ainda se mostra um desafio, visto que em sua grande maioria os carbonos sintetizados são microporosos e com distribuição desordenada. Assim, essas características afetam diretamente a eficiência e capacidade de adsorção de moléculas maiores (ENTERRÍA *et al.*, 2012; LEONG; LU; YANG, 2019).

3.7.3 Carbonos Mesoporosos Ordenados (CMO's)

Inicialmente a eficiência e capacidade de adsorção de moléculas do carvão ativado para poluentes orgânicos, foram atribuídas a sua estrutura de poros abundante e grande área de superfície específica. No entanto, as pesquisas

anteriores mostraram que os microporos eram dominantes em carvões ativados comuns, de modo que moléculas volumosas ou macromoléculas não podem penetrar facilmente nos microporos e adsorver neles. Portanto, o desempenho do carvão ativado comum na adsorção de moléculas volumosas é bastante limitado devido à natureza microporosa do carvão ativado. Com o intuito de otimizar essa característica limitante para os carvões ativados, e potencializar suas características, surgiram os estudos voltados para a fabricação de carvões mesoporosos (HIRATA *et al.*, 2002; TSENG; TSENG, 2005; WANG *et al.*, 2005; YUAN *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, os carbonos mesoporosos (materiais carbonáceos que possuem diâmetro de poros variando de 2 a 50 nm) têm atraído muita atenção devida seus resultados promissores em diversas aplicações. Além da adsorção, estudos testaram sua eficiência em diferentes áreas, como por exemplo no tratamento de água (GANG *et al.*, 2021), na captura de CO₂ (LIU *et al.*, 2011), no armazenamento de hidrogênio (XIA; MOKAYA, 2007), na utilização como suporte de catalisadores e capacitores eletroquímicos (GAO *et al.*, 2018; NDAMANISHA; GUO, 2012), em baterias (EFTEKHARI, 2017) e aplicados como suporte para moléculas e fármacos (HUANG *et al.*, 2018).

Apesar das diferentes aplicações e estudos realizados atualmente, o trabalho que deu origem ao conceito para a obtenção dos carbonos mesoporosos foi o de (ZAKHIDOV *et al.*, 1998). Neste estudo, foi obtido uma estrutura de carbono com macroporosidade, descrita como detendo um perfeito ordenamento, utilizando opalas sintéticas, objetivando um controle do tamanho de poros. Nas opalas, que são esferas de sílica altamente ordenadas, foi feita a infiltração de compostos orgânicos. Após a publicação deste trabalho, diversos artigos relatando a obtenção de materiais de carbono mesoporosos foram realizados (SOUSA, 2008). Porém, o primeiro trabalho deste tipo, relatando a obtenção de um carbono mesoporoso ordenado (CMO) foi o de Ryoo, Joo e Jun (1999). Neste estudo, foi utilizado a sacarose como fonte de carbono, ácido sulfúrico como catalisador e a sílica rígida MCM-48 como *template* (suporte). Após a lixiviação da sílica, o material recebeu o nome de CMK-1 (*Carbon Mesosstructure from Korea*), e apresentou um arranjo tridimensional com mesoporos de 3 nm de diâmetro (MALUTA, 2018).

Esses carvões mesoporosos podem ser preparados por diferentes métodos, como a ativação catalítica de seus precursores de carbono (SOUSA, 2008), carbonização de polímeros crio-, xero- e aerogéis (MORENO *et al.*, 2013; PEKALA *et*

al., 1992; WANG; WANG, 2018) ou utilizando sólidos inorgânicos como réplicas da estrutura porosa (CHE *et al.*, 1998; RYOO *et al.*, 2001).

Porém nem todos os métodos de obtenção de carbonos mesoporosos sintetizam carbonos com estrutura e formato controlados em escala nanométrica. Em alguns casos, são obtidos materiais de carbono com distribuição não uniforme de tamanho de poros, o que pode afetar na eficiência de adsorção (ENTERRÍA *et al.*, 2012). Assim, esses materiais que apresentam uma estrutura ordenada (carbonos mesoporosos ordenados – CMO's), tem vantagens como simetria de poros, grande volume de poros, alta área de superfície específica, distribuição centralizada de mesoporos, diâmetros de poros e química de superfícies ajustáveis de acordo com seus precursores. Desta forma, cada vez mais os CMO's vêm ganhando destaque e recebendo notoriedade na aplicação para adsorção de moléculas (DARMSTADT *et al.*, 2003; FUERTES; ALVAREZ, 2004; LEE; JOO; RYOO, 2002; LIU *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2007).

Para a síntese desses carbonos mesoporosos duas rotas são as mais utilizadas, a rota *soft templating*, que utiliza reações de polimerização dos precursores em torno de moldes moleculares, e a outra técnica é a rota *hard templating*, que utiliza moldes rígidos, geralmente de sílicas para a formação dos sólidos carbonáceos (DANTAS, 2021).

3.7.4 *Hard templating*

A síntese dos carbonos mesoporosos ordenados é feita por meio da técnica chamada “*nanocasting*”, que compreende duas diferentes estratégias, a de *soft template* que utiliza um molde macio ou *hard templating* que utiliza molde rígido (LIMA SOBRINHO, 2018). Esse processo de *hard templating*, ou também chamado de *endotemplating*, consiste basicamente em criar poros no sólido pela inclusão de diferentes espécies modelos, que ocupam o espaço em torno da superfície do *template* rígido. Nesse processo, o sólido irá adquirir as mesmas características estruturais que o seu molde, tais como: rede de poros, morfologia e tamanho de partículas (ENTERRÍA *et al.*, 2012; FUERTES; ALVAREZ, 2004; SCHÜTH, 2003).

Neste caso, geralmente utiliza-se como molde rígido a cera, o gesso, metais e principalmente a sílica mesoporosa (LU; SCHÜTH, 2005). A sílica é preferencialmente adotada nessa síntese, devido suas características, pois, propicia

um ótimo controle de porosidade, ordenamento estrutural de poros e estabilidade (ZENG *et al.*, 2015).

O procedimento de produção de um sólido pela técnica de *hard templating* é tipicamente constituído por: (1) fabricação do molde; (2) seleção e infiltração do molde com um precursor de carbono e subsequente polimerização no interior da rede porosa; (3) carbonização do compósito sílica/carbono e (4) remoção do molde (lixiviação) por tratamento com HF ou NaOH (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016; GU; SCHÜTH, 2014; LIMA SOBRINHO, 2018).

O processo de fabricação de sílicas mesoporosas ordenadas, que hoje são utilizadas como moldes na fabricação dos CMO's, começou a ganhar notoriedade nas pesquisas feitas nos anos de 1992, onde foi reportado pelo laboratório Mobil Corporation. Este estudo relatou nova classe de material ordenado mesoporoso, chamado de MCM (Mobil Crystalline Materials) com diferentes estruturas de poros, feita a partir de surfactantes catiônicos, em condições hidrotérmicas básicas (BECK *et al.*, 1992; MALUTA, 2018). Após esse trabalho, diversos outros pesquisadores passaram a dedicar-se na fabricação de uma ampla gama de estruturas de sílica (SANTOLIN, 2022), como por exemplo HMS (sílica hexagonal mesoporosa) (TANEV; PINNAVAIA, 1995), SBA (sílica mesoporosa hexagonal bem ordenada) (ZHAO *et al.*, 1998), MSU (sílica hexagonal mesoporosa 2D) (BAGSHAW, 1999), MAS (sílica mesoporosa aniônica) (GARCIA-BENNETT *et al.*, 2004) e KIT (Sílica mesoporosa com simetria cúbica) (KIM *et al.*, 2005).

Após a fabricação do *template*, a segunda etapa é a infiltração no molde, onde o sólido é impregnado com uma solução de precursor de carbono, sendo esta etapa considerada a mais crítica para o sucesso da replicação. Para que isso ocorra de forma adequada, o precursor deve ter dimensões apropriadas e interações que sejam favoráveis com as paredes do molde de sílica ou outro *template* escolhido (LIMA SOBRINHO, 2018; TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007).

Para facilitar a infiltração no molde sólido, o precursor deve ser inerte ao molde, de modo que nenhuma reação possa ocorrer durante o enchimento ou o processo de transferência, além disso os precursores são utilizados geralmente em estado líquido, o que otimiza o preenchimento e garante uma maior eficiência nesse processo (GU; SCHÜTH, 2014; LIMA SOBRINHO, 2018). Diferentes precursores são utilizados neste caso, tal como fenol-formaldeído (OH; KIM, 1999), benzeno (KIM; LEE; PINNAVAIA, 2004), ácido aminobenzoico (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2015),

anilina (WAN *et al.*, 2015) e o mais comum é a sacarose (MALUTA, 2018; REGIART *et al.*, 2016).

Após realizada a infiltração, ocorre a etapa de carbonização do compósito sílica/carbono, em atmosfera não-oxidante, geralmente conduzidos entre 700 e 900°C. Por fim, é feita a remoção da sílica utilizando soluções de ácidos ou bases, geralmente HF e NaOH (CHANG; JOO; PAK, 2007; ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016; MALUTA, 2018).

Desta forma, este processo de utilização de materiais mesoporosos a partir de um molde rígido (“*hard templating*”) possui diversas vantagens, como por exemplo: formação de materiais com elevada área superficial e uniformidade na distribuição de tamanho de poro. Também demonstra facilidade no ajuste das mesoestruturas, somente alterando e escolhendo diferentes moldes que contenham as variáveis desejadas, realizando assim o controle de tamanho dos poros, e controle de diâmetro da estrutura dos carbonos ordenados. Além disso, também não possui a necessidade de controlar o processo de hidrólise-condensação e processos mais complexos envolvendo surfactantes, tornando-se assim mais simples e adequado para uma ampla variedade de materiais e aplicações distintas (CHAO *et al.*, 2017; GU; SCHÜTH, 2014; LI; QUINLIVAN; KNAPPE, 2002).

3.8 Estado da arte da produção de carbonos mesoporosos ordenados por *hard templating*

Ao longo do tempo, diferentes *templates* foram testados e utilizadas para a síntese de carvões mesoporosos, como as sílicas MCM-48 (RYOO; JOO; JUN, 1999), SBA-1 (LI *et al.*, 2006), SBA-15 (BARRERA *et al.*, 2013), SBA-16 (KIM *et al.*, 2005), MSU-H (LEE *et al.*, 2008), KIT-6 (GOSCIANSKA; MARCINIAK; PIETRZAK, 2014; JIN *et al.*, 2015) e diferentes tipos de aerossil: A-175, A-300 e A-380 (POSTNOV; PERETRUKHINA; NOVIKOV, 2013). Na Tabela 1, estão listados diversos estudos com diferentes materiais sintetizados e suas respectivas áreas de superfície, volume de mesoporos, volume total de poros, juntamente com as identificações dos *templates*, dos agentes lixiviantes e dos precursores de carbono.

Tabela 1 - Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura

Autor	Template	Precursor de Carbono	Agente Lixiviante	V_{meso} (cm³ g⁻¹)	V_{total} (cm³ g⁻¹)	d_{meso} (nm)	Área Total BET (m² g⁻¹)
Ryoo, Joo e Jun, (1999)	MCM-48	Sacarose	Hidróxido de Sódio (NaOH 2,5% wt%)	1,1	1,4	3	1380
KIM <i>et al.</i> , (2005)	SBA-16	Sacarose	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	-	2,33	-	2050
LI <i>et al.</i> , (2006)	SBA-1	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF)	-	0.798	-	1534
Yuan <i>et al.</i> , (2007)	SBA-15	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF 10 wt.%)	0,83	0,9	5,6	640
Lee <i>et al.</i> , (2008)	MSU-H	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF)	0,56	1,6	3,8	1337
Andrade, (2009)	SBA-15	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF 10 wt.%)	1,15	1,23	4,2	1825
Enterría <i>et al.</i> , (2012)	SBA-15	Propileno	Ácido Fluorídrico (HF 48 %)	0,58	1,0	3,4	1028
Barrera <i>et al.</i> , (2013)	SBA-15	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF 5 wt.%)	1,04	1,1	8,4	850
Postnov, Peretrukhina e Novikov (2013)	Aerosil A-380	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF)	5,5	6,2	3	2820
Goscianska, Marciniak e Pietrzak (2014)	KIT-6	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF 5 wt.%)	-	1,29	4,32	1191
Chao <i>et al.</i> , (2017)	SBA-15	Sacarose	Ácido Fluorídrico (HF)	-	1,56	4,7	1061,9

Fonte: Autoria própria (2024)

Em seu estudo precursor, Ryoo, Joo e Jun (1999) utilizaram para a síntese, 1,0 g de sílica MCM-48 misturada em um recipiente com uma solução aquosa composta por 1,25 g de sacarose, 0,14 g de H₂SO₄ e 6,0 g de H₂O. Essa mistura que apresentou uma textura altamente viscosa, foi seca em um forno inicialmente a uma temperatura 100°C, e subsequentemente a temperatura foi elevada para 160°C. O sólido após o aquecimento foi misturado novamente com solução aquosa composta de sacarose, H₂SO₄ e água nas mesmas quantidades realizadas anteriormente. Em seguida, passou novamente por um aquecimento a 160°C, e logo após foi submetido sob vácuo a uma temperatura de 900°C. Esse compósito já carbonizado foi lavado por agitação em solução de NaOH a 2,5% em etanol e água. Por fim, esse produto de

carbono foi filtrado e seco. Na análise de TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão), foi observada uma distribuição uniforme dos poros. Já com as isotermas de adsorção-dessorção foi observado um volume total de poros de $1,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, volume de mesoporos de $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, diâmetro de mesoporo de 3 nm e pela análise de fisissorção (BET) foi encontrada uma área de superfície (BET) de $1380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Após esse primeiro relato da síntese de carbonos mesoporos feito por Ryoo, Joo e Jun (1999), diversos trabalhos investigaram maneiras mais complexas de controlar os tamanhos e distribuição de poros, utilizando diferentes sílicas como *template*. Um exemplo disso, é o trabalho desenvolvido por Lee *et al.* (2008), que utilizou como molde a sílica mesoporosa hexagonal 2D denominada de MSU-H. Além da convencional utilização da sacarose, neste trabalho aplicou-se uma solução aquosa mista de ácido bórico e sacarose. Após a infiltração e secagem, o compósito foi carbonizado a 900°C por 3 h sob fluxo de N_2 . Em seguida o material foi obtido pela remoção da estrutura inorgânica usando uma solução de HF. Assim, em seus resultados foram relatadas a síntese de CMO's com área superficial BET variando de $848 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ até $1337 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, além disso, foi evidenciado um volume de mesoporos variando de $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, e diâmetro de poros de 3,8 nm até 10,5 nm. Essas diferenças foram atribuídas as diferentes razões de ácido e sacarose utilizados na síntese, que possibilitaram uma considerável alteração da estrutura superficial.

Além das sílicas citadas anteriormente, um material que vem ganhando destaque devido a suas propriedades estruturais e possíveis aplicações como adsorventes é a sílica SBA-15 (SHI *et al.*, 2004). Vários autores como Andrade (2009, Barrera *et al.* (2013), Chao *et al.* (2017), Enterría *et al.* (2012) e Yuan *et al.* (2007) utilizaram a sílica SBA-15 em seus estudos voltados a síntese de carbonos mesoporosos. Em seu trabalho Chao *et al.* (2017), utilizaram como molde rígido a sílica SBA-15, e aplicaram três precursores de carbono diferentes (sacarose, glicose e ácido acrílico), além do ácido bórico para modificações na superfície do sólido. Assim, observou-se que os materiais que continham o precursor sacarose apresentaram maior capacidade de adsorção de resorcinol, frente aos que utilizaram os outros dois precursores. O tamanho de poros encontrado no estudo variou entre 4,7 nm e 11,0 nm, e o sólido que apresentou maior eficiência na remoção de resorcionol foi o com concentração intermediária de ácido bórico, devido a uma área de superfície mais elevada e a presença de grupos carboxílicos na superfície do carbono.

Yuan *et al.* (2007) também utilizaram a sílica SBA-15 (com diferentes tamanhos de poros) como molde rígido para a síntese de CMO's, porém, o foco do trabalho foi analisar os impactos das diferentes características de tamanho de poros na adsorção dos corantes Vermelho Neutro (NR) e Azul de Metileno (AM). O processo de síntese dos CMO's utilizou a sacarose como precursor carbonáceo, a carbonização foi conduzida a 900°C em atmosfera de Argônio e o ácido fluorídrico (HF) foi utilizado para a remoção da sílica. Em seus resultados, foi observado que o volume de poros (especialmente o volume de mesoporo cujo tamanho de poro é maior que 3,5 nm) foi um fator crucial para a adsorção do azul de metileno, onde o CMO com o maior tamanho de poro, e diâmetro de poro de 5,6 nm, obteve os melhores resultados de capacidade de adsorção. Já para o corante vermelho neutro, que possui um peso molecular mais baixo do que o corante azul, o resultado foi o oposto, o diâmetro de poro foi inversamente proporcional para a adsorção. Essa diferença, segundo os autores foi devido as interações de Van der Waals pela molécula do corante NR serem menores do que para o AM que possui peso molecular maior.

Outros autores que utilizaram o CMO preparado para estudar a remoção de um corante foram Goscianska, Marciniak e Pietrzak (2014) que avaliaram os parâmetros de adsorção para o alaranjado de metila. A síntese do CMO foi feita utilizando como *template* a sílica KIT-6, a sacarose como precursora de carbono e a carbonização foi feita a 900°C em atmosfera inerte de Argônio. Após a técnica de síntese convencional, foi impregnado o Cloreto de Lantânio III (LaCl_3) e realizou-se um novo processo de secagem e uma posterior calcinação em atmosfera de Argônio por 3 horas a 400°C. Os testes de adsorção, demonstraram que a remoção do alaranjado de metila em soluções ácidas foi mais eficiente do que em soluções básicas e aumentou com a elevação da concentração inicial de corante. Os testes termodinâmicos demonstraram que a adsorção foi um processo espontâneo e exotérmico. Em relação as características texturais a área de superfície variou de 882 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ até 1084 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, o diâmetro de poros ficou entre 4,32 nm até 4,38 nm e o volume total de poros foi de 0,94 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ até 1,12 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Segundo Goscianska, Marciniak e Pietrzak (2014), a estrutura de poros e sua química superficial são considerados os dois fatores mais cruciais para aplicações dos CMO's. A fim de otimizar e estudar esses parâmetros estruturais Postnov, Peretrkhina e Novikov (2013) utilizou diferentes tipos de sílica Aerosil (A-175, A-300 e A-380) impregnadas com 23% de sacarose em solução aquosa. Após a

impregnação, o gel resultante foi seco e carbonizado em atmosfera inerte à 800°C durante 60 minutos. A remoção da sílica foi feita com ácido fluorídrico, e houve uma posterior lavagem com água destilada. Ao final desse processo, os carvões preparados foram ativados em um fluxo de CO₂. Antes da ativação obteve-se áreas superficiais entre 1300 m² g⁻¹ a 1800 m² g⁻¹, e após o processo de ativação com CO₂ houve uma elevação dessa área para 2800 m² g⁻¹. Esse método obteve resultados que podem ser comparados com os melhores adsorventes conhecidos.

Para o presente trabalho, foi utilizado como principal referência o método de síntese de carbonos mesoporosos adaptado da metodologia de Postnov, Peretrakhina e Novikov (2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos carvões

4.1.1 Impregnação

O processo de impregnação do *template* com o precursor de carbono foi adaptado da metodologia descrita Postnov, Peretrukhina e Novikov (2013), onde as produções dos sólidos foram feitas a partir de duas sílicas mesoporosas comerciais, a Sílica pirolisada Aerosil-380® (Sigma-Aldrich®) (A-380) e o Dióxido de silício coloidal Aerosil® 200 Pharma (A-200). O precursor utilizado foi a sacarose (Sigma Aldrich 99,9%) à uma solução de 23% em água deionizada. A mistura, seguindo a proporção de 10 mL da solução de sacarose para cada 1g de sílica, foi submetida a agitação até ser homogeneizada completamente, formando um gel uniforme, e em seguida foi levada à estufa para secagem à 200°C durante 2 h.

4.1.2 Carbonização

Após a secagem, as amostras dos dois *templates* já impregnados foram transferidas para cadinhos de porcelana e seguiram para pirólise. O procedimento de pirólise foi adaptado das metodologias de Postnov, Peretrukhina e Novikov (2013) e Besinella *et al.*, (2021), e realizada em um forno (FIVE PQ 10P – EDG – Laboratório de Materiais - UNIOESTE – Campus Toledo) com atmosfera controlada de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹. Foi programada uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até uma temperatura final de 800 °C, onde após atingir essa temperatura, se manteve por 1 h.

4.1.3 Remoção do *templating*

Depois de carbonizado o material compósito carvão-*template* foi transferido para um Erlenmeyer contendo uma solução de 100 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 2 M, e destinado para uma mesa agitadora orbital *shaker* com agitação e temperatura controlada (175 rpm e 50 °C) por 24 h. Após essa etapa, foi realizado o descarte do agente lixiviante (NaOH), e as amostras foram lavadas com água até atingir pH neutro. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 150°C por um período de 24 h.

4.2 Caracterização dos carbonos sintetizados

4.2.1 Distribuição de tamanho de partículas

A análise da distribuição do tamanho de partícula foi realizada com uma amostra com mais de 100 partículas de cada um dos carvões, onde os sólidos foram dispostos sobre uma superfície clara e plana, juntamente de um corpo de prova com tamanho conhecido, e após esse preparo foi realizada a captura de uma imagem desses sistemas para cada carvão individualmente. Em seguida, as imagens foram analisadas no software ImageJ, onde foi realizado o tratamento da coloração para auxiliar na identificação, calibrado a escala de trabalho com auxílio do corpo de prova de tamanho conhecido e por fim os dados foram compilados.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A análise de caracterização MEV foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 TESCAN, na Universidade Federal do Paraná, campus Palotina. Essas amostras foram preparadas espalhando os sólidos sobre uma fita de carbono dupla face no porta amostras, secas e em seguida metalizadas com uma camada de ouro. Foram feitas ampliações de 10000 a 50000 vezes, em módulo BSE (*backscattering*) com detector de elétrons retro-espalhados e módulo SE (*secondary electron*) com detector de elétrons secundários.

Já a caracterização por espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi realizada com o acoplamento do sistema de EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) ao MEV, e possibilitou a determinação da composição química semiquantitativa das amostras. O equipamento de EDS utilizado possui um detector de raios X da marca Oxford Instruments, modelo x-act e as análises também foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, campus Palotina.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi realizada em um equipamento JEOL, situado na Central de Análises Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (USP-SP), para visualizar a organização dos poros

dos sólidos. A análise foi conduzida utilizando uma aceleração de 200 KeV, e as imagens foram obtidas a partir da desfocagem Scherzer ideal. Para tal, o carbono mesoporoso foi depositado em uma solução de álcool isopropílico diluído e mantido em repouso por 5 minutos. Em seguida, foi disposto 1 microlitro desta solução em uma grade de cobre tipo B (TED PELLA), revestido com carbono de 400 mesh ampliando de 800 Kx a 1,5 Kx com uma escala de 20 a 50 nm.

4.2.4 Propriedades texturais: fisissorção de N₂ (BET)

As análises de Isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido com auxílio do equipamento Novatouch - QuantaChrome (Laboratório de Materiais e Energias Renováveis na UFPR do *campus* Palotina). Todas as amostras foram submetidas à pré-tratamento térmico em 300°C, sob vácuo, por um período de 12 h, com o intuito de retirar toda umidade e possíveis espécies orgânicas eventualmente adsorvidas na superfície da amostra.

As áreas específicas foram calculadas a partir dos parâmetros das isotermas de Brunauer-Emmet-Teller (BET), os volumes de poros foram calculados à pressão relativa de 0,99 e os volumes total de poros e diâmetro médio de poros foram estimados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Visando investigar a presença de grupos funcionais nos sólidos sintetizados (antes e depois da adsorção dos corantes), foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Foram utilizados comprimentos de onda entre 450 e 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações por amostra. Para a leitura, o sólido foi macerado juntamente com 200 mg de brometo de potássio (KBr), até que se obteve um pó fino. Assim, prensou-se o sólido e foi feita a construção da pastilha, seguido da análise no espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (PerkinElmer – Frontier) da UTFPR campus Toledo.

4.3 Estudo do efeito do pH

4.3.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A avaliação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do sólido foi realizado em triplicata, utilizando a metodologia dos 11 pontos adaptada de Regalbuto e Robles (2004). Para tal, preparou-se soluções aquosas de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com o pH variando entre 2 e 12, em contato com 50 mg do adsorvente. Essa solução foi levada a agitação e temperatura controladas (100 rpm e 30°C) em incubadora orbital do tipo *shaker* por 24 horas. Ao fim do tempo, as soluções foram filtradas e com o pH aferido, plotou-se o gráfico do pH inicial e final.

4.3.2 Especificação química dos corantes

A fim de investigar as espécies químicas presentes em solução para os dois corantes utilizados (azul de metileno e reativo azul 5G), realizou-se uma simulação do diagrama de especificação em função do pH da solução. Esse diagrama foi feito através da simulação de dinâmica molecular, pelo método de minimização de energia MFF94 empregando o *software* MarvinSketch, v. 18.24.0, 2018, ChemAxon. Nesta análise foi obtida a fração de cada uma das espécies presentes para cada corante, ao longo da faixa de pH entre 0 até 14.

4.3.3 Ensaios preliminares de adsorção

Para testar o potencial dos sólidos adsorventes produzidos, foram realizados testes de adsorção utilizando dois corantes, azul de metileno (AM) e reativo azul 5G (A5G) em soluções aquosas de $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = 7$ e $\text{pH} = 10$.

Previamente, para determinar os parâmetros necessários de leitura, foram realizadas varreduras de espectrofotometria de absorção molecular usando o equipamento espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 65, nos comprimentos de onda 400 nm até 800 nm a fim de identificar os comprimentos de máxima absorção de luz de cada corante.

Após a determinação dos comprimentos de onda descritos anteriormente, foram realizadas a construção das curvas de calibração. Primeiramente, foram preparadas soluções padrão de corante azul de metileno e azul 5G, e em seguida foram feitas diluições em água destilada em diferentes concentrações, sendo estas

variadas entre 1 e 10 mg/L para o corante AM e entre 1 e 100 mg/L para o A5G. Logo após este processo, foi efetuada a leitura da absorbância das amostras no espectrofotômetro ThermoFisher modelo GENESYS 50 localizado no laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, utilizando os comprimentos de onda de máximos de absorção obtidos anteriormente para cada corante. Por último, foi plotado um gráfico de concentração em função da absorbância para cada um deles, gerando as retas, cuja equações de ajuste permitiram transformar os dados de absorbância dos experimentos em concentração.

Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata, utilizando frascos Erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 0,03 g de adsorvente em 30 mL de solução do corante específico de cada amostra, em uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Manteve-se essa mistura sob temperatura e agitação controladas em 30 °C e 150 rpm, respectivamente, em mesa agitadora *shaker* durante 24 h. Em seguida, foram retiradas alíquotas para leitura de concentração dos analitos no espectrofotômetro UV-Vis. Após os testes, foram calculadas a porcentagem de remoção do adsorvente e a capacidade de adsorção (q_e), provenientes do balanço de massa, conforme Equações 8 e 9.

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹), C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹), V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g min⁻¹) (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020).

4.4 Ensaios de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção

Os experimentos de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção foram conduzidos em conjunto. Primeiramente nas melhores condições de pH obtidas nos testes preliminares anteriores (pH 2 para o corante A5G e pH 10 para o corante AM), foram realizados os experimentos em diferentes concentrações iniciais das soluções,

objetivando estudar os comportamentos cinéticos, a obtenção do tempo de equilíbrio e calcular os parâmetros termodinâmicos.

Conduziu-se os experimentos em sistema batelada, utilizando uma massa de 150 mg dos carvões em um volume de 300 mL de solução nas concentrações iniciais de 25 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, onde as amostras foram agitadas mecanicamente em um *shaker* a 150 rpm. A temperatura das amostras foi controlada, para o corante azul de metileno (AM) utilizou-se três temperaturas a fim de avaliar os parâmetros termodinâmicos, sendo elas 30°C, 40°C e 50°C, e os experimentos para o A5G foram feitos a uma temperatura de 50°C.

Durante os experimentos foram retiradas alíquotas de 1 mL de solução, nos tempos de 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 23 h, 24 h, 30 h, 36 h e 48 h. Após a coleta, as alíquotas foram diluídas, homogeneizadas e lidas no espectrofotômetro ThermoFisher modelo GENESYS 50. Depois da leitura, foi calculada capacidade de adsorção (q_e), provenientes do balanço de massa, conforme a Equação 9 apresentada na seção anterior (4.3.3).

4.5 Modelagem matemática

A modelagem matemática para os dados de cinética e de equilíbrio de adsorção foram feitos com base em modelos fenomenológicos derivados de balanço de massa e de equações de transferência de massa. Para isso, foram utilizadas as seguintes hipóteses simplificadoras: (1) mistura ideal na fase líquida; (2) sólido homogêneo; (3) propriedades físicas constantes; (4) sistema a temperatura e pressão constante.

Para a modelagem do equilíbrio de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir e BET, e para a modelagem cinética os modelos difusionais: RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme) e RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula), além do modelo reacional MMA (modelo de adsorção em monocamada-multicamada).

4.5.1 RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme)

Para o modelo de RETM (Resistência externa à transferência de massa), a existência desta resistência está relacionada com a formação de uma subcamada laminar no entorno do sólido, causando uma resistência que atua contra o movimento

do fluido. Esta subcamada laminar é formada por moléculas do fluido, que estão aderidas às partículas dos sólidos, fazendo com que as moléculas de fluido não possam se mover livremente, ocasionando na condição de não deslizamento na interface sólida, denominada da camada limite (SAUSEN *et al.*, 2018). Esta transferência de massa através da camada limite, pode ser interpretada como uma difusão unidimensional em camada plana. Assim, tratando-se de um fenômeno de transferência de massa, a diferença de concentração na região próxima a superfície externa do adsorvente (C_e) e a solução (C) ocasiona no surgimento de uma força-motriz. Assim este modelo de difusão pode ser expresso pela Equação 10:

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = \frac{k_f(C(t) - C_e(t))}{\rho_p} \quad (10)$$

Em que, $C_e(t)$ é concentração dos corantes na fase líquida na interface sólido-líquido (mg L^{-1}), k_f refere-se ao coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido externo (h^{-1}), e por fim, ρ_p é a densidade do material adsorvente (g L^{-1}).

4.5.2 RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula)

Com o intuito de avaliar a cinética de transferência de massa no interior do sólido adsorvente, considerando a partícula do material como uma esfera perfeita e homogênea, empregou-se a Segunda Lei de Fick. Este modelo é descrito pela Equação 11 (MODENES *et al.*, 2021).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (11)$$

Para este modelo, assume-se a difusão interna como a etapa limitante do processo de transferência de massa, considerando a transferência de massa no filme (externa) desprezível. Além disso, considera-se um sólido homogêneo em que há um equilíbrio instantâneo na interface sólido-líquido (COONEY, 1998).

Neste caso, tem-se um modelo de parâmetros distribuídos, onde considera-se um perfil de concentração em função da coordenada radial e uma dependência com o tempo, que requer mais uma equação adicional para que seja possível calcular

a concentração média do adsorvato no sólido, descrita pela Equação 12 (ALBERTI *et al.*, 2023).

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int r^2 q(r, t) dr \quad (12)$$

Assim sendo q a capacidade de adsorção de corante nos sólidos (mg g^{-1}), que é dependente do tempo (t) dado em minutos e do raio da partícula (R) em centímetros. Já D_{ef} é o coeficiente de difusividade efetivo no CMO ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$). Ademais, como se trata de uma equação diferencial parcial (EDP), derivada de um modelo de parâmetros distribuídos, a resolução necessita uma condição inicial (CI), dada pela Equação 13, e condições de contorno (CC), descritas na Equação 14 e Equação 15.

$$q(r, 0) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0 \quad (14)$$

$$q(r = R, t > 0) = f(C_e) \quad (15)$$

Sendo neste caso $f(C_e)$ a relação de equilíbrio para a adsorção dada pela Isoterma de BET (Equação 3).

4.5.3 Modelo de monocamada-multicamada (MMA)

A fim de avaliar o comportamento cinético, também se empregou o modelo de adsorção monocamada-multicamada (MMA). Este modelo considera a formação de uma monocamada com os sítios ativos do adsorvente, e em seguida a possibilidade da formação de múltiplas camadas sobre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido, considerando cada camada dessas como um equilíbrio em fase líquida. Levando em conta as definições das constantes de equilíbrio de adsorção de monocamada (K_S) e multicamada (K_L), a equação da taxa de cinética deste modelo pode ser definida como a Equação 16 (ALBERTI *et al.*, 2023; BAPTISTA J., 2023).

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_a^s (q_m - \bar{q}(t)) C(t) - \frac{k_a^s}{K_S} \bar{q}(t) + k_a^L C(t) \bar{q}(t) - \frac{k_a^L}{K_L} (\bar{q}(t) - q_m) \quad (16)$$

Logo, q_m corresponde a capacidade de adsorção dos corantes na condição de saturação da monocamada (mg g^{-1}), k_a^s a constante cinética de adsorção na

monocamada ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$), k_a^L a constante cinética de adsorção na multicamada ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$), K_s a constante de equilíbrio da monocamada ($L\ mg^{-1}$) e K_L a constante de equilíbrio em multicamada ($L\ mg^{-1}$).

As condições iniciais ($t = 0$) utilizadas para a resolução dos modelos (Equação 17 e Equação 18) são:

$$C(0) = C_0 \quad (17)$$

$$q(0) = 0 \quad (18)$$

Sendo C_0 é a concentração inicial do adsorvato na fase líquida ($mg\ L^{-1}$).

4.6 Resolução dos modelos e estimativa dos parâmetros

Os ajustes de cada modelo foram avaliados partindo das funções objetivos empregadas, o coeficiente de Correlação (R^2), qui-quadrado reduzido (χ^2) e pelo critério de Akaike corrigido (AICc), demonstrado pela Equação 19, válida somente para pequenos dados amostrais, penalizando modelos com maiores números de parâmetros otimizáveis (HURVICH; TSAI, 1991).

$$AICc = \left[n_e \ln \left(\frac{SQE}{n_e} \right) \right] + 2(k_p + 1) + \left[\frac{2(k_p + 1)(k_p + 2)}{n_e - k_p - 2} \right] \quad (19)$$

Sendo: n_e , SQE e k_p , o número de dados experimentais, a soma dos quadrados dos erros e números de parâmetros otimizáveis do modelo, respectivamente.

4.6.1 Estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio

Os modelos de isotermas de Langmuir (Equação 1) e BET (Equação 3), foram ajustados aos dados de equilíbrio experimentais utilizando o procedimento de busca do mínimo valor da função a partir da função objetivo (FO_{eq}), por meio do algoritmo de otimização Simplex Downhill proposto por Nelder Mead (1965), demonstrada pela Equação 20.

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{mod})^2 \quad (20)$$

Em que: q_{exp} e q_{mod} são a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida do corante determinada pelo modelo ($mg\ g^{-1}$).

4.6.2 Estimativa dos parâmetros da cinética de adsorção

Os modelos matemáticos de Resistência Externa à Transferência de Massa (RETM), e Monocamada-Multicamda (MMA) foram resolvidos juntamente as suas respectivas condições iniciais diretamente pelo Método de Rosenbrock (ROSENBROCK, 1960). Isto é possível pois, estes são modelos de “parâmetros concentrados” e são constituídos de um sistema de equações algébricas diferenciais ordinárias (A-EDOs).

Já o modelo de Resistência Interna à Transferência de Massa (RITM), modelo considerado de “parâmetros distribuídos”, foi resolvido a partir dos Métodos das Linhas (DAVIS, 2013; HANNA; SANDALL, 1995), discretizando a equação diferencial parcial (EDP) em relação a coordenada radial (r) formando um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) em relação ao tempo. Este sistema de EDP então pode ser resolvido utilizando o Método de Rosenbrock, aplicando um número de 50 elementos de discretização para resolução do modelo, sendo todos estes modelos implementados utilizando o *software* Maple 2022.

Para tal, a partir de cálculos iterativos, os parâmetros dos modelos cinéticos foram obtidos por meio da minimização da função objetivo (Equação 21), em que C_i^{exp} e C_i^{mod} são as concentrações experimentais do adsorvato em dado tempo e a concentração calculada pelo modelo cinético, respectivamente. Por fim, N é o número de dados experimentais.

$$FO_{cin} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_i^{exp} - C_i^{mod}}{C_i^{exp}} \right)^2 \quad (21)$$

4.7 Cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Tendo como um dos objetivos a avaliação dos parâmetros termodinâmicos, calculou-se a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH), e variação de entropia (ΔS) para a adsorção do corante azul de metileno (AM) pelos sólidos CM-A200 e CM-A380.

Primeiramente foi calculado o ΔG , utilizando os valores de K_s e K_L obtidos anteriormente na estimativa dos parâmetros da isoterma de equilíbrio para as temperaturas de 30°C (303,15 K), 40°C (313,15 K), e 50°C (323,15 K). Esses valores foram empregados nas Equações 5 e 6. Onde K_s é a constante de equilíbrio da monocamada de adsorção ($L\ mg^{-1}$), K_L a constante de equilíbrio da adsorção em multicamada ($L\ mg^{-1}$), T a temperatura absoluta do sistema (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$).

Já a variação de entalpia (ΔH), e a variação de entropia (ΔS) foram calculadas utilizando a equação de van't Hoff (Equação 7), determinando assim o coeficiente angular e linear dos valores aplicados com as constantes de equilíbrio termodinâmico (K_s e K_L calculados anteriormente) para as três diferentes temperaturas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos, inicialmente pelas análises de caracterização dos sólidos preparados, identificados como CM-A200, que foi derivado do *template* Dióxido de silício coloidal Aerosil® 200 Pharma (A-200) e o sólido CM-A380 que utilizou a sílica pirolisada Aerosil-380® (Sigma-Aldrich®) (A-380) como *template*. As análises de caracterização realizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), ponto de carga zero (pH_{pcz}), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), distribuição do tamanho de partícula e fisissorção de N_2 (BET).

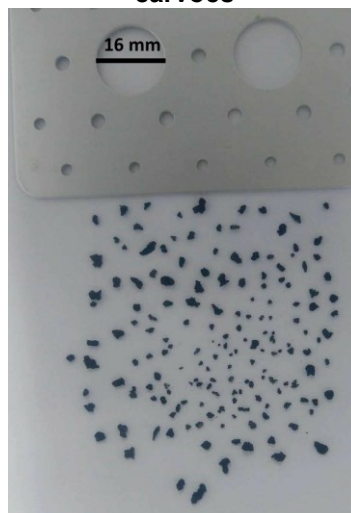
Em seguida, serão apresentadas as simulações relativas à especiação química das espécies dos corantes empregados, com o propósito de elucidar o comportamento molecular em função das variações de pH. Posteriormente, serão analisados os resultados obtidos nos testes de triagem preliminares de adsorção realizados para os dois carvões mesoporosos sintetizados. Estes testes envolveram a adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e reativo azul 5G (A5G) em soluções aquosas com valores de pH igual a 2, 7 e 10. As discussões incluirão as modelagens do equilíbrio de adsorção, da termodinâmica de adsorção e, por fim, a modelagem dos dados cinéticos.

5.1 Caracterização dos carbonos mesoporosos sintetizados

5.1.1 Distribuição do tamanho de partícula

A Figura 5 mostra um exemplo do esquema utilizado para determinar o tamanho das partículas dos carvões:

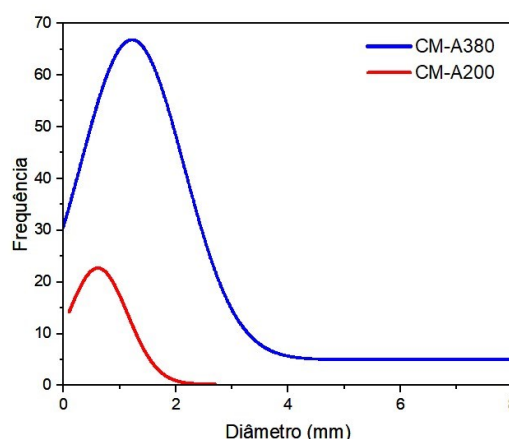
Figura 5 – Esquema do sistema utilizado para determinação do tamanho de partícula dos carvões



Fonte: Autoria própria (2024)

Após a análise feita no *software ImageJ*, foi plotado o gráfico com os dados de distribuição do diâmetro de partícula para o CM-A200 e CM-A380. Pode-se observar na Figura 6 que a amostra CM-A200 apresentou um comportamento de distribuição unimodal, com comportamento similar ao gaussiano, com uma cauda à direita, com algumas partículas de maior tamanho. Obteve-se um tamanho de partícula médio de $0,61095 \pm 0,07386$ mm, com a grande maioria das partículas menores que 1,5 mm. A partícula de menor tamanho analisada foi de 0,1 mm e a maior com 2,56 mm.

Figura 6 – Distribuição do tamanho de partícula do CM-A200 e CM-A380



Fonte: Autoria própria (2024)

Pode-se observar na Figura 6 que a amostra do material CM-A380 também apresentou um comportamento de distribuição unimodal, similar ao gaussiano, com

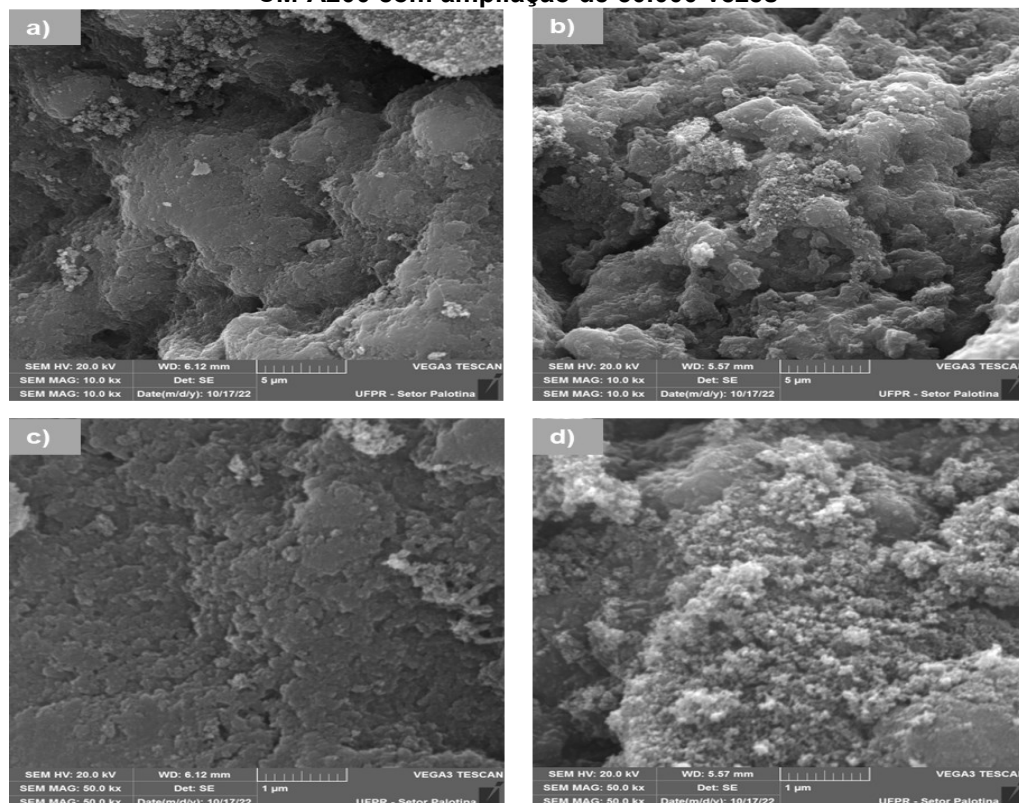
uma cauda à direita, e com algumas partículas de maior tamanho. Obteve-se um tamanho de partícula médio de $1,22358 \pm 0,16174$ mm, com a grande maioria das partículas menores que 2 mm. A partícula de menor tamanho analisada foi de 0,1 mm e a maior com 3,35 mm. Em comparação com o sólido CM-A200 o CM-A380 apresentou partículas de tamanho maior.

Quando se compara com outros trabalhos o tamanho de partícula obtido foi semelhante ao utilizado pelos autores, como por exemplo Belaid *et al.* (2013) utilizaram carvões ativados com tamanho de partícula entre 1 e 2 mm, para a adsorção de corantes têxteis. Partículas com tamanhos ligeiramente maiores como as obtidas para o CM-A380, podem apresentar vantagens para processos de adsorção em coluna de leito fixo, impactando na relação entre o diâmetro interno do reator e o diâmetro das partículas. Assim, Mesquita *et al.* (2012) utilizaram carvão ativado de tamanho de partícula entre 1,41 mm e 1,68 mm para tratamento de águas residuais contendo corante em um reator contínuo de leito compactado preenchido com carvão ativado.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias para os dois sólidos sintetizados em ampliações de 10.000 vezes e 50.000 vezes.

Figura 7 – MEV dos sólidos com ampliações de a) CM-A380 com ampliação de 10.000 vezes e b) CM-A200 com ampliação de 10.000 vezes, c) CM-A380 com ampliação de 50.000 vezes e d) CM-A200 com ampliação de 50.000 vezes



Fonte: Autoria própria (2024)

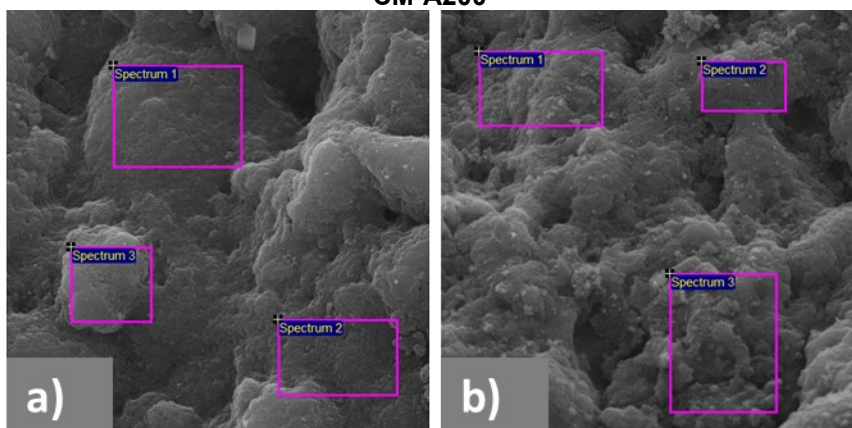
Em acordo com o descrito por Santolin (2022), é possível observar que as amostras dos sólidos são heterogêneas, com poros e superfície irregularmente distribuídas, além de possuir uma elevada rugosidade. Assim, essa rugosidade e as imperfeições da superfície, segundo Do e Do (2006) podem afetar significativamente a forma das isotermas de adsorção em superfície heterogêneas, e os autores atribuem essa porção rugosa às interações que ocorrem com o carbono durante o processo de formação do sólido.

Pela Figura 7 (b) referente ao CM-A200 e Figura 7 (a) ao CM-A380 em acordo com o descrito por Postnov, Peretruxhina e Novikov (2013), pode-se observar nas amostras um comportamento semelhante à de uma estrutura esponjosa. Ademais, o autor também cita que em muitos casos essa porosidade (característica esponjosa) está associada a uma alta área específica, e assim, em acordo com Yuan *et al.* (2007) essa elevada área específica pode ser um fator preponderante para a adsorção de determinados corantes.

5.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Na Figura 8 estão presentes as imagens das áreas que foram selecionadas para estudo na técnica de espectroscopia de raio X para ambos os sólidos avaliados. Já na Tabela 2, está descrita a composição elementar da superfície das amostras dos carvões porosos determinados através do EDS. A partir dos resultados, podemos observar, que para os dois sólidos analisados, nas áreas avaliadas, há um prevalectimento dos elementos carbono e oxigênio, que são derivados do precursor sacarose, utilizado na síntese dos materiais, e são característicos desse tipo de estruturas orgânicas. Já a presença de Silício (Si) em menores quantidades nas amostras estudadas, indicam efetividade no emprego do processo de lixiviação e remoção da sílica do *template*, a partir da solução alcalina utilizada (CECHIN *et al.*, 2023; SANTOLIN, 2022).

Figura 8– Seleção de áreas para a espectroscopia de raios X para os materiais a) CM-A380 b) CM-A200



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 2 - Composição das amostras dos carvões porosos por EDS (% mássico)

Amostras	C	O	Na	Si
CM-A380	87,62 ± 0,3	7,64 ± 0,36	0,5± 0,03	4,24± 0,34
CM-A200	68,71± 2,49	20,98±1,96	0	10,31±1,89

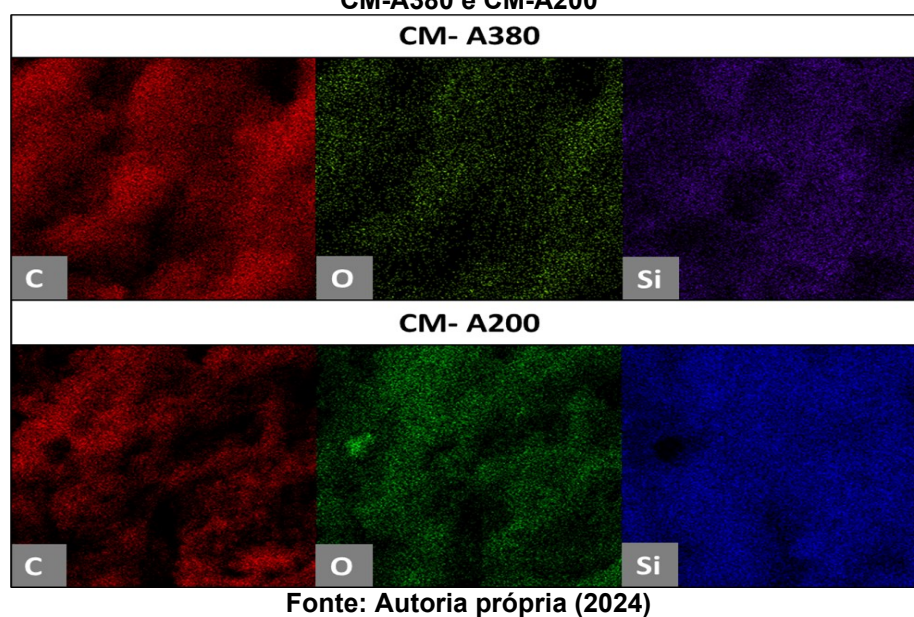
Fonte: Autoria própria (2024)

Já na Figura 9, é apresentada com diferentes colorações a distribuição de elementos presentes nas análises de espectroscopia de raio X para o CM-A380 e para o CM-A200. Pode-se observar a distribuição de carbono e oxigênio em ambas as amostras, coincidindo com os picos da superfície já identificados na microscopia eletrônica de varredura, indicado a formação das estruturas típicas de carvões

derivados do precursor sacarose e com a presença de diversos pontos, semelhante a uma estrutura esponjosa (POSTNOV; PERETRUKHINA; NOVIKOV, 2013; SANTOLIN, 2022).

Além desses elementos, pode-se também observar a presença de Si, derivado do *template*. O sólido CM-A200 apresenta uma coloração mais intensa, neste caso relacionado com a maior presença de Si na amostra, o que está em acordo com os dados da Tabela 2, que mostra a composição dos carvões, onde o CM-A380 detém um percentual menor deste elemento em sua composição ($4,24 \% \pm 0,34$) frente ao CM-A200 ($10,31\% \pm 1,89$). Conforme descrito na literatura, essa concentração maior do elemento Si pode indicar, nesta fração pontual da amostra analisada, que a lixiviação com NaOH foi mais efetiva no CM-A380 do que no CM-A200 (CECHIN *et al.*, 2023; KRISHANIA; KUMAR; SANGWAN, 2018).

Figura 9 – Distribuição de elementos presentes na espectrometria de raios X para os materiais CM-A380 e CM-A200

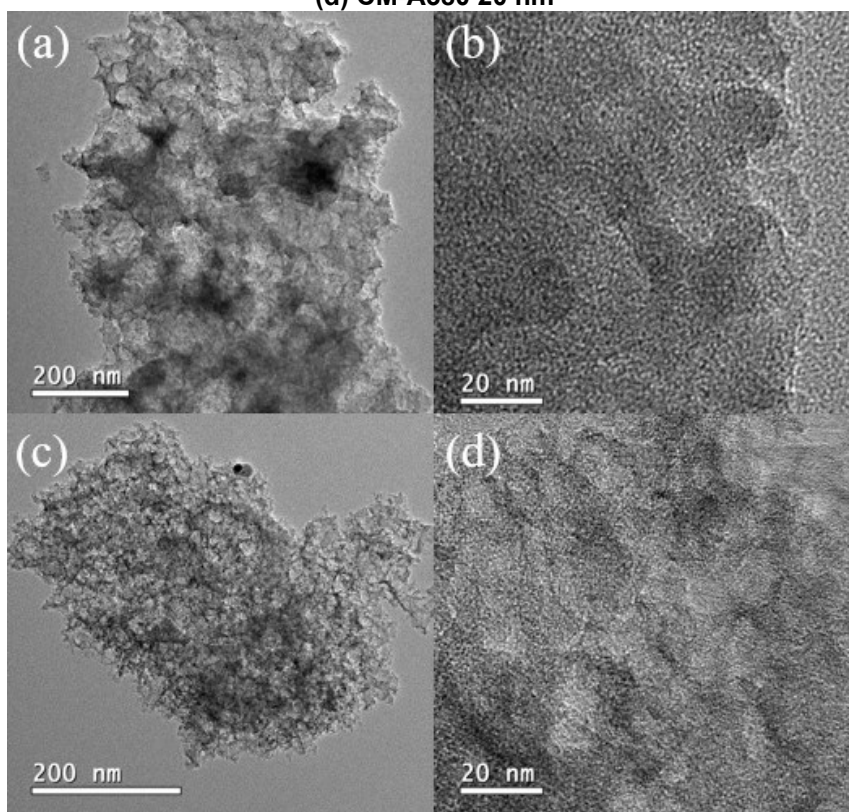


Fonte: Autoria própria (2024)

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução observada na Figura 10, demonstra que ambos os sólidos (CM-A200 e CM-A380) apresentam uma rede de ordenação de mesoporos em um padrão desorganizado. Os resultados obtidos apresentam o comportamento similar encontrados em outros estudos, como a síntese de materiais de carbono a partir do Aerosil (SCHUTJAJEW *et al.*, 2019) e da síntese de carbono mesoporoso suportados em carbonato de cálcio (XU *et al.*, 2010).

Figura 10 – Análise de HRTEM do (a) CM-A200 200 nm, (b) CM-A200 20 nm, (c) CM-A380 200 nm (d) CM-A380 20 nm



Fonte: Autoria própria (2024)

5.1.5 Propriedades texturais: fisissorção de N₂ (BET)

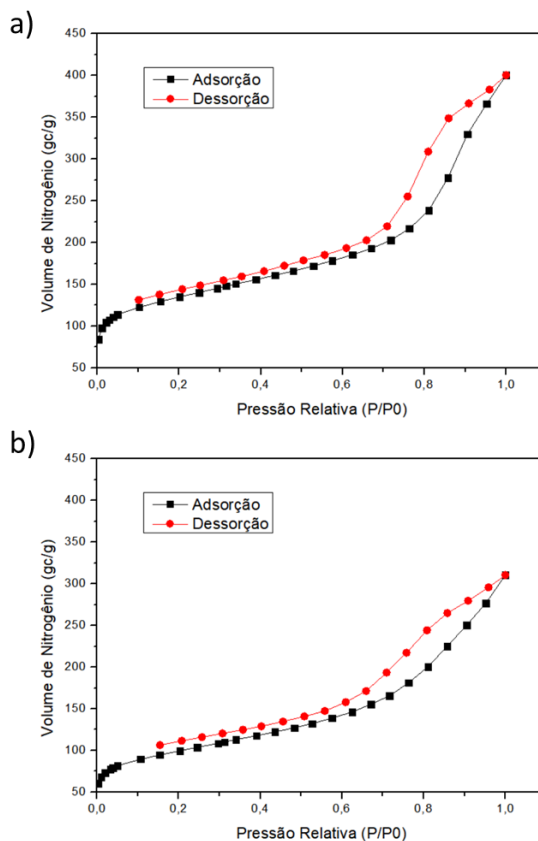
Para estudar as propriedades texturais, as amostras de carvões CM-A200 e CM-A380 foram caracterizadas por meio da técnica de fisissorção de N₂. As isotermas obtidas nesta análise estão presentes na Figura 11.

Os perfis das isotermas obtidos para os carvões CM-A200 e CM-A380 segundo a IUPAC são característicos do IVa. Segundo Thommes *et al.* (2015), esse tipo de isoterma é característico de adsorventes mesoporosos, onde a adsorção é determinada pelas interações com o sólido e pelas interações intermoleculares no estado condensado. Esse comportamento IV (a) em específico é acompanhada por histerese. Quando analisamos a histerese, o comportamento é um híbrido entre os tipos H1 e H4.

Este tipo de histerese do tipo H1 é encontrada em materiais com uma faixa estreita de mesoporos uniformes, como as sílicas mesoporosas utilizadas como *template*. Este tipo também é caracterizado por um circuito estrito e íngreme, associado a condensação retardada durante a adsorção. Já a histerese do tipo H4

está ligada a presença de microporos, principalmente quando associado a pressões baixas de p/p_0 (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 11 – Isotermas de Fisissorção de N₂ para: (a) CM-A200; (b) CM-A380



Fonte: Autoria própria (2024)

Os valores obtidos para os parâmetros texturais dos dois carvões são apresentados na Tabela 3. Sendo S_{TOTAL} a área específica total, S_{MICRO} a área superficial de microporos, V_{MICRO} o volume de microporos, V_{TOTAL} o volume total de poros e D_{POROS} o diâmetro médio de poros.

Tabela 3- Parâmetros texturais dos CMs

Carvão	S_{TOTAL} ($m^2 g^{-1}$)	S_{MICRO} ($m^2 g^{-1}$)	S_{MICRO}/S_{TOTAL} (%)	V_{MICRO} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{TOTAL} ($cm^3 g^{-1}$)	D_{poros} (nm)
CM-A200	1081	591,50	0,55	0,21	0,62	8,30
CM-A380	766	438,00	0,57	0,16	0,48	5,93

Fonte: Autoria própria (2024)

Na Tabela 3 pode-se observar que as áreas dos adsorventes foram de 766 $m^2 g^{-1}$ para o CM-A380 e 1081 $m^2 g^{-1}$ para o CM-A200. Quando analisamos os carvões

ativados comerciais, observamos que a faixa de área específica para esse tipo de material é bem ampla, variando entre 500 até 2000 m² g⁻¹, estando os sólidos preparados em acordo com esses materiais comerciais (GUPTA, 2009). Comparando com os demais estudos de carvões mesoporosos que utilizaram a técnica de “*hard templating*”, e a sacarose como fonte de carbono, vemos que o CM-A200 obteve resultado superior ao de 868 m² g⁻¹ obtido por Kim, Lee e Pinnavaia (2004), que utilizou a sílica SBA-15 como molde. Já Yuan *et al.*, (2007) que também utilizou a sacarose como precursor e a sílica SBA – 15 como molde, obteve uma área de 640 m² g⁻¹, resultado inferior a ambos os sólidos sintetizados.

Quando comparamos autores que utilizaram o mesmo *template*, como Silva, Wallau e Urquieta-González (2006) que também usaram o Aerosil A200 e o precursor sacarose, observamos que seu resultado foi menor do que o obtido para o CM-A200 e o CM-A380, resultando em 369 m² g⁻¹ de área. Postnov, Peretrakhina e Novikov (2013), utilizaram a sacarose e a sílica A380 para sintetizar seus materiais, e obteve uma área variando de 1300 a 1800 m² g⁻¹, porém estes autores além dos métodos convencionais de síntese, utilizaram um processo posterior de ativação dos poros com CO₂, onde em seguida deteve resultados elevados de área, obtendo até 2800 m² g⁻¹.

Outro parâmetro fundamental analisado, foi o diâmetro médio de poros, que como apresentados na Tabela 3 foi de 8,30 nm para o CM-A200 e 5,93 nm para o CM-A380. Esses valores, conforme a classificação da IUPAC, descrita por Thommes *et al.* (2015), indicam que os materiais com diâmetro médio de poros compreendido entre 2 e 50 nm, são classificados como materiais mesoporosos.

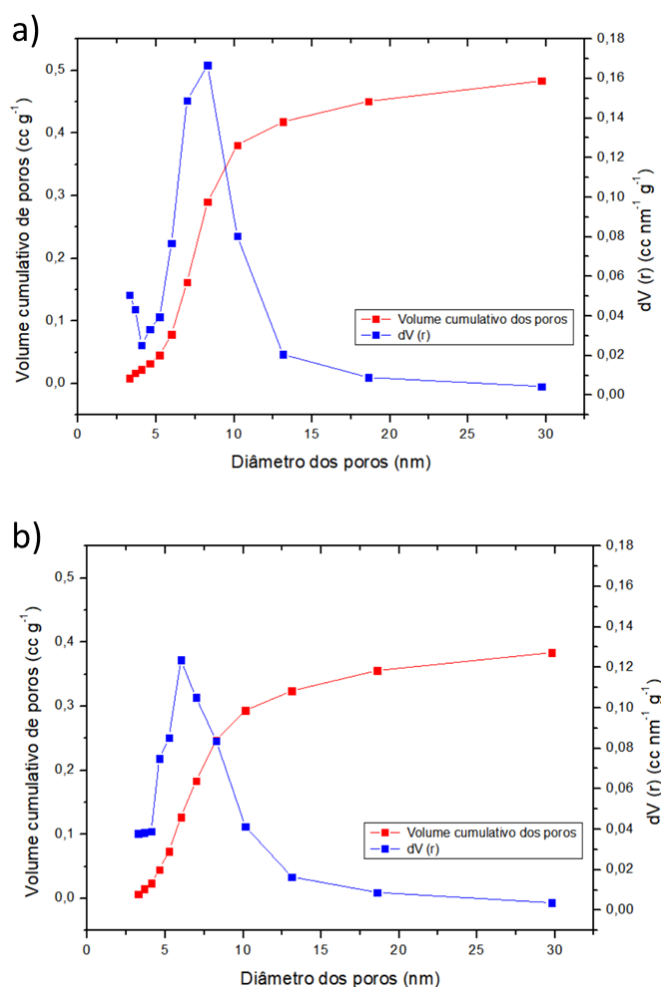
Comparando os dois sólidos sintetizados, observamos que no geral ambos apresentaram comportamentos e propriedades texturais relativamente similares, porém o CM-A200, apresentou resultados de diâmetro de poros, área, volume de poros superiores. Quando analisamos a área de poros, além de mesoporos, os materiais apresentaram uma contribuição significativa de área de microporos ($S_{\text{MICRO}}/S_{\text{TOTAL}}$), de 55% (CM-A200) e 57% (CM-A380). Isto está em acordo com o resultado obtido para a Figura 11, onde foi classificado em relação a isoterma como mesoporoso do Tipo IV a, porém quando avaliamos o comportamento das histereses, vemos que é um híbrido entre o tipo H1 relacionado a mesoporos e H4 relacionado a microporos, principalmente na faixa mais baixa de P/P_0 .

Avaliando o volume de poros, o valor obtido para os CMs foi de 0,62 e 0,48 cm³ g⁻¹ para o CM-A200 e CM-A380 respectivamente. Comparando com o trabalho de

Santolin, (2022) que também sintetizou carbonos mesoporosos utilizando as sílicas A200 e A380 como *templates*, a autora obteve $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o CM-A200 e $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o CM-A380, valores inferiores aos obtidos neste estudo.

A Figura 12 mostra as distribuições de poros para os dois carvões sintetizados. É possível observar que ambos os sólidos apresentam um perfil de distribuição de seus poros muito similares entre si, onde a maior quantidade de poros está compreendida entre 5 e 15 nm, o que está em acordo com a classificação de mesoporos da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 12 – Gráficos de distribuição do volume de poros obtido pelo método DFT dos materiais: (a) CM-A200; (b) CM-A380



Fonte: Autoria própria (2024)

Como já apresentado anteriormente na Tabela 3, o CM-A200 apresentou um diâmetro maior de poros, com valor médio de 8,30 nm, e na Figura 12 podemos observar essa maior concentração de poros com diâmetros compreendidos entre 5 e

10 nm, apresentando uma cauda à direita, com a presença de alguns poros com tamanhos maiores de até 15 nm. Um segundo pico de poros de tamanhos menores (entre 3 e 4 nm) encontram-se na região limiar de microporos (2 nm), o que está em concordância com as maiores áreas e volumes de microporos observados para o CM-A200 (Tabela 3). Apesar disso, a fisissorção de N₂ possui limitações para caracterizar microporosidade, sendo mais recomendável o uso de CO₂ como adsorbato para avaliar em maiores detalhes a microporosidade. Desta forma, é possível afirmar que o material é majoritariamente mesoporos, porém com microporos associados à estrutura mesoporosa.

Já o CM-A380, apresentou um diâmetro de poros ligeiramente inferior, com valor médio de 5,93 nm, com uma faixa de diâmetro de poros um pouco mais estreita que a do outro sólido, apresentando uma cauda à direita com a presença de alguns poros maiores de 10 nm. Essa característica dos materiais de apresentarem diâmetros na faixa de mesoporos, podem afetar diretamente a eficiência e favorecer a capacidade de adsorção de moléculas maiores como as de corantes, podendo atuar como poros de acesso, facilitando a difusão interna das moléculas (ENTERRÍA *et al.*, 2012; LEONG; LU; YANG, 2019).

Estudos relacionados a adsorção de moléculas sugerem que o diâmetro de poros que favorecem esse processo, indicados como ideais por auxiliar no preenchimento de poros (*"pore-filling effect"*), são maiores que 1,7 a 3 vezes o tamanho das estruturas das moléculas adsorvidas, valor que pode ser estendido de 3 a 6 considerando-se a regeneração do adsorvente (PELEKANI; SNOEYINK, 2000; SCHNEIDER *et al.*, 2024; TANG *et al.*, 2018).

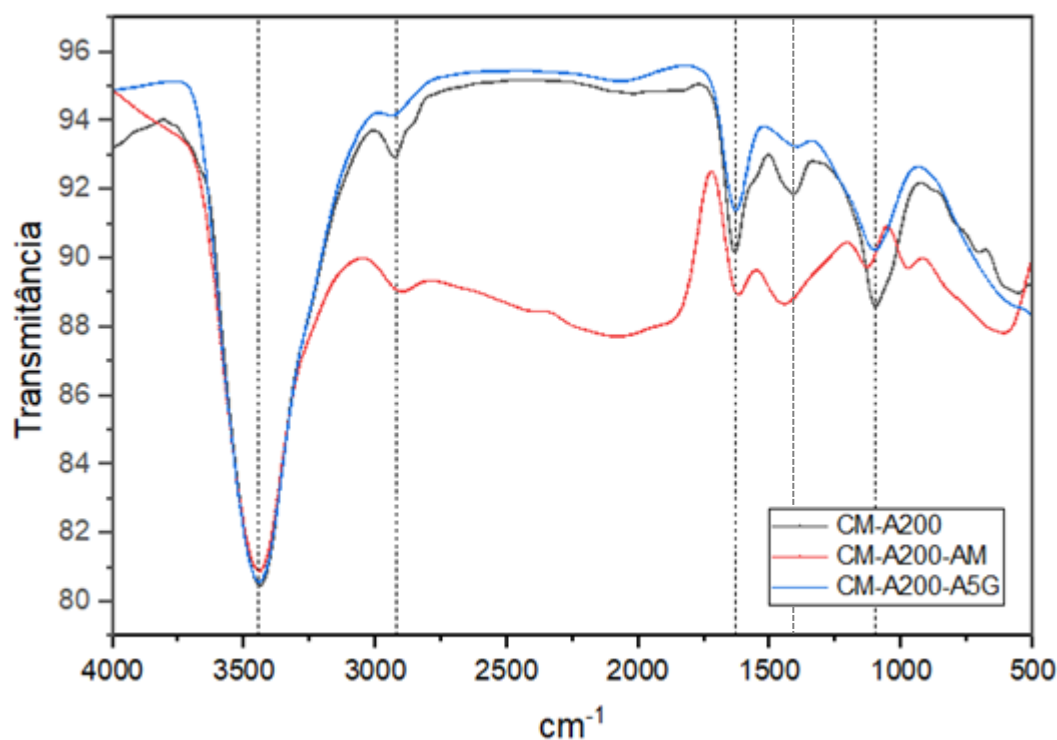
O corante azul de metileno possui moléculas com dimensões de 1,7 nm x 0,76 nm, e o corante azul 5G 2,2 nm × 1,1 nm (HANG; BRINDLEY, 1970; LAMBRECHT *et al.*, 2007). Assim, ao avaliar a relação do diâmetro médio da partícula e o diâmetro do corante (D_p/D_{mol}), para o CM-A200 temos uma relação de 4,88 e 3,77, sendo os valores correspondentes ao corante AM e o A5G respectivamente. Já para o sólido CM-A380 temos uma razão de 3,49 para o corante AM e 2,70 para o A5G. Dessa forma podemos observar que os carvões apresentam poros suficientemente grandes para que as moléculas dos corantes possam difundir e acessar a maior parte dos poros, bem como estão na faixa de possibilidade de adsorção pelo mecanismo de efeito de preenchimento de poros (*"pore-filling effect"*).

5.1.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Observando as Figuras 13 e 14, é possível identificar bandas em comum em ambos os CMs nas etapas anteriores e posteriores ao processo de adsorção dos corantes Azul de Metileno e Azul Reativo 5G. Observa-se uma banda larga de maior intensidade na região de 3700 a 3200 cm^{-1} , referente ao grupo -OH (OUHADDOUCH *et al.*, 2019).

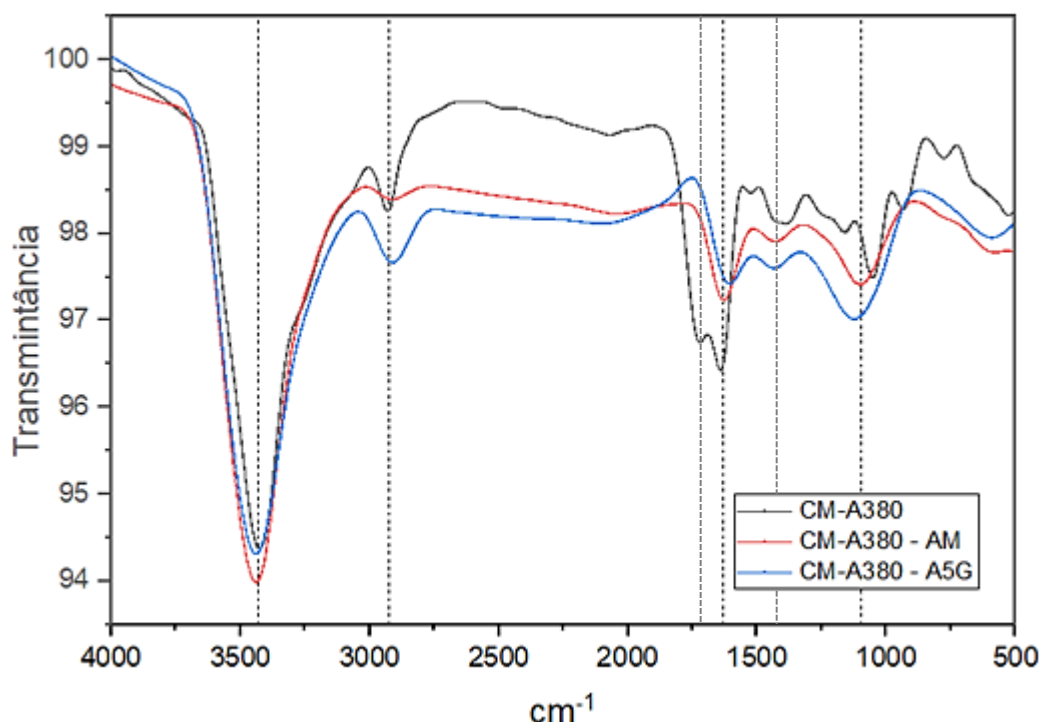
A presença da vibração de alongamento de ligação dos grupos -CH na região de 2920 e 2840 cm^{-1} , são característicos de compostos orgânicos (CASTRO MANDUJANO *et al.*, 2022; RIZZI *et al.*, 2017), e estão presentes no CM devido sua origem a partir do precursor sacarose. As bandas presentes nas regiões de 1690 – 1640 cm^{-1} são indicativos do estiramento não conjugado de grupos -C=C (YILMAZ, 2022). Por fim, as regiões 1050 – 1070 cm^{-1} são característicos do estiramento de cadeias abertas de compostos de silício (Si-O-Si) (DRESCH, 2009) e a presença deste composto nos CMs, é devido ao seu resíduo na etapa de lixiviação.

Figura 13 – Espectro de FTIR do sólido A200 e sólido A200 com corantes adsorvidos



Fonte: Autoria Própria (2024)

Figura 14 – Espectro de FTIR do sólido A380 e sólido A380 com corantes adsorvidos



Fonte: Autoria Própria (2024)

Comparando os espectros de ambos os corantes antes e depois do processo de adsorção, pode-se observar algumas alterações no comportamento dos picos. Na banda compreendida entre 3700 e 3200 cm^{-1} referente ao grupamento -OH, observa-se um alargamento. Esta diferença pode estar associada com as interações entre os grupamentos hidroxila dos sólidos e dos corantes (ZHANG *et al.*, 2011a, 2013). Outro pico que apresentou alteração em ambos os corantes foi o referente ao estiramento C=C próximo a 1635 cm^{-1} , essa alteração na conformação pode indicar a presença de interações de empilhamento π - π entre a estrutura aromática dos corantes e dos carvões (CZEPA *et al.*, 2020; YILMAZ, 2022).

A alteração na intensidade e na largura da banda próximo a região entre 2920 e 2840 cm^{-1} está relacionada com a adsorção das moléculas dos corantes, incluindo os grupos -CH em suas estruturas químicas (RIZZI *et al.*, 2017; RM, 1979). Outro ponto onde observa-se alteração é no pico de 1170 cm^{-1} , que está relacionado aos grupos C-OH, indicando que vários grupos de oxigênio podem estar interagindo com as moléculas de corante, provavelmente por meio de ligações de hidrogênio (ZHU *et al.*, 2015).

Já a banda em 1382 cm^{-1} é atribuída ao alongamento C-O e deformação de C-H, e como discutido para outros picos, pode-se observar um ligeiro deslocamento

comparando o sólido puro e os sólidos com corante (DO NASCIMENTO *et al.*, 2022). Outra banda de vibração em 1737 cm^{-1} , observada na Figura 14 para o CM-A380, é atribuída a vibrações de alongamento C=O de grupos carboxílicos (SCHEUFELE *et al.*, 2016; TORRELLAS *et al.*, 2015).

Além disso, quando se avalia os espectros antes e depois da adsorção dos corantes, observamos que são semelhantes, mas com variação de intensidade de algumas bandas. Este comportamento pode indicar que a adsorção dos corantes nos sólidos também está associada a forças de interação física (XUE *et al.*, 2022).

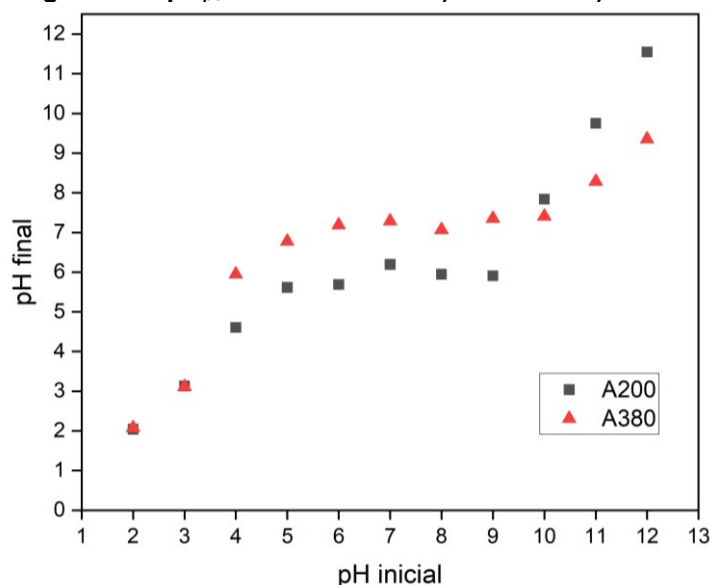
Desta forma, observou-se que processo de adsorção dos corantes, provoca alterações nas hidroxilas, grupamentos C-H, C-OH, C-O, C=O e grupamentos C=C presentes na estrutura dos carvões, podendo ser estes os grupos funcionais (*i.e.* sítios ativos) responsáveis pela remoção (adsorção). Em geral, as hidroxilas podem estar envolvidas com interações de hidrogênio, bem como interações polares. Já os grupamentos C-H e C=C, provavelmente estão associados a interações tipo van der Waals e empilhamento $\pi - \pi$ entre as estruturas aromáticas dos corantes e da matriz carbonácea dos CMs.

5.2 Estudo do efeito do pH

5.2.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os resultados do ponto de carga zero são apresentados na Figura 15, sendo possível observar que ambos os materiais demonstraram uma carga superficial residual relativamente neutra em uma ampla faixa de pH (compreendida entre $5 < \text{pH} < 9$). Além disso, verificou-se que os valores de pH_{pcz} para o CM-A200 e CM-A380 foram, respectivamente, 6,2 e 7,1. Este ponto indica que para valores de pH inferiores ao ponto de carga zero, a superfície do adsorvente apresenta cargas residuais majoritariamente positivas, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas (como o corante reativo azul 5G). Ao contrário, para valores de pH superiores ao ponto de carga zero, a superfície tende a apresentar cargas negativas favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, como o azul de metileno (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 15 – pH_{pcz} dos materiais: a) CM-A200 b) CM-A380



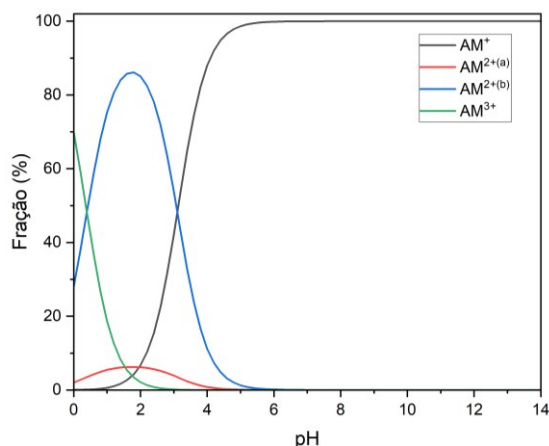
Fonte: Autoria própria (2024)

5.2.2 Especificação química dos corantes

Segundo Santolin, (2022) além do pH_{pcz} , é importante conhecer como se comporta o pH do meio aquoso, pois, este afeta a especiação das moléculas em solução e desta forma, pode modificar a intensidade das interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente. Assim, foi plotada uma simulação do diagrama de especiação em função do pH da solução para cada corante.

Por meio da simulação, foi obtido a variação da fração das espécies AM^+ , $AM^{2+(a)}$, $AM^{2+(b)}$ e AM^{3+} submetidas as diferentes variações de pH conforme Figura 16. Inicialmente, próximo ao pH 0 (pH extremamente ácido), a espécie com maior fração na mistura é a variante AM^{3+} , onde os três nitrogênios estão carregados positivamente. Entre os pHs 1 e 3 (pHs ácidos), há uma maior fração da espécie $AM^{2+(b)}$, que possui carga positiva em seus dois nitrogênios mais externos aos anéis aromáticos, onde essa fração chega em até 86%. A partir do pH 3, até os demais pHs testados (pHs ácidos até os mais básicos), a espécie com maior fração em solução é a AM^+ , onde há apenas um dos nitrogênios protonados com carga positiva na estrutura.

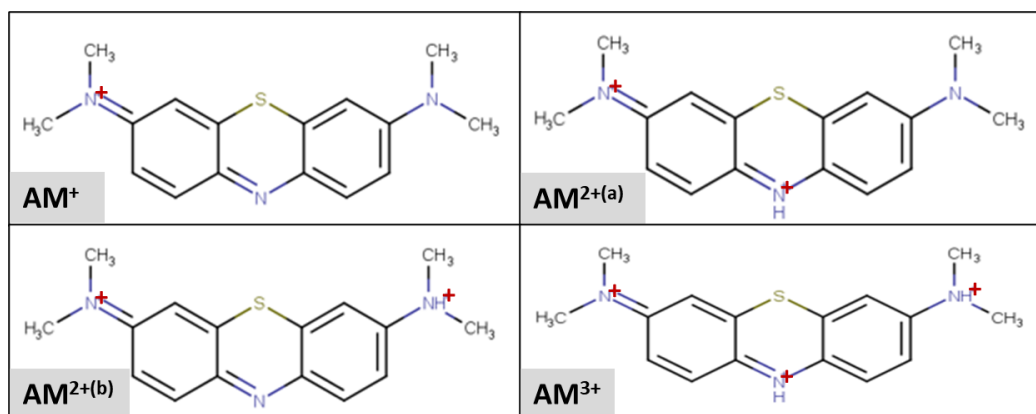
Figura 16 – Diagrama de especiação do corante azul de metileno em função do pH do meio (por simulação de dinâmica molecular)



Fonte: Autoria própria (2024)

As moléculas elencadas nesta simulação estão presentes na Figura 17. Pode-se observar que as quatro espécies possuem cargas positivas, e há apenas uma variação na combinação dos átomos dos diferentes nitrogênios presentes na estrutura que estão protonados. Essas simulações estão de acordo com o descrito na literatura, onde segundo Liu *et al.*, (2012) e Zanoni e Yamanaka, (2016) o corante azul de metileno faz parte da classe dos catiônicos, os quais possuem carga positiva e são doadores de prótons. As moléculas carregadas positivamente são atraídas aos sítios negativos dos sólidos, podendo também interagir sinergeticamente por outras interações moleculares como, por exemplo, van der Waals ou ligações de hidrogênio.

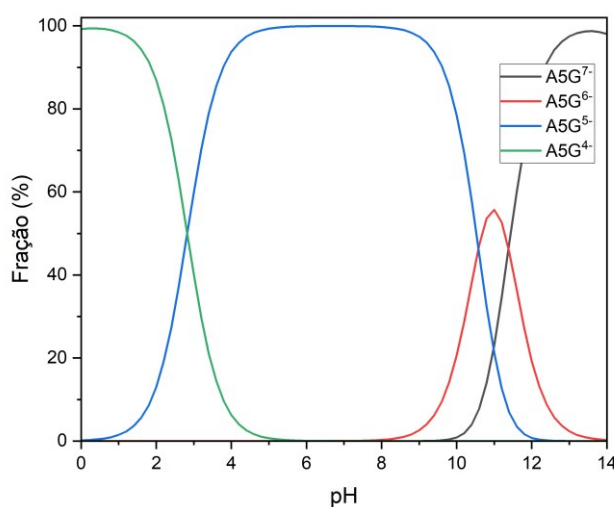
Figura 17 – Espécies do corante azul de metileno presentes em solução em diferentes condições de pH do meio (simulação de dinâmica molecular)



Fonte: Autoria própria (2024)

Já analisando-se o diagrama de especiação do corante azul reativo 5G (Figura 18), verifica-se que na faixa de pH de 0 a 3 (pH ácido) a espécie com a maior fração na solução é a $A5G^{4-}$, onde há a presença de 5 oxigênios carregados negativamente e um nitrogênio carregado positivamente na estrutura da espécie. Já entre os pHs 3 e 10, a espécie com maior fração é a $A5G^{5-}$, que também possui 5 oxigênios carregados negativamente, porém, o nitrogênio não apresenta mais carga positiva. Na faixa de pH entre 10 e 11, a espécie com maior fração é a $A5G^{6-}$, que possui em sua estrutura 6 oxigênios carregados negativamente. Por fim, entre os pHs 11 e 14, os 6 oxigênios carregados negativamente se mantêm, porém há o acréscimo de um nitrogênio ligado a estrutura que também assume carga negativa, sendo a variante da espécie $A5G^{7-}$ a mais presente na mistura.

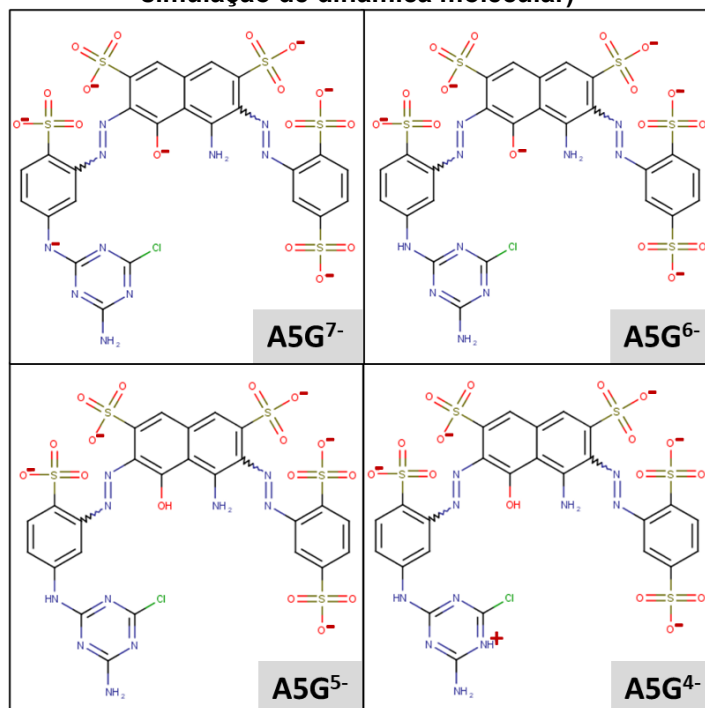
Figura 18 – Espécies do corante azul reativo 5G presentes em solução em diferentes condições de pH do meio (simulação de dinâmica molecular)



Fonte: Autoria própria (2024)

Este corante azul reativo 5G possui em sua estrutura um grupo cromóforo caracterizado pelo grupamento ($-N=N-$), e é denominado como um corante do tipo Azo (LOPES, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Além disso, este corante possui um grupamento vinilsulfona e outro grupamento cloro triazina. Quando avaliamos sua estrutura conforme sua fixação à fibra, é caracterizado como um corante reativo, onde possui elevada solubilidade, um processo de tingimento simples e um caráter aniônico (possui carga negativa) (SCHEUFELE, 2014), o que é condizente com as espécies encontradas na simulação (Figura 19).

Figura 19 – Diagrama de especiação do corante azul reativo 5G em função do pH do meio (por simulação de dinâmica molecular)



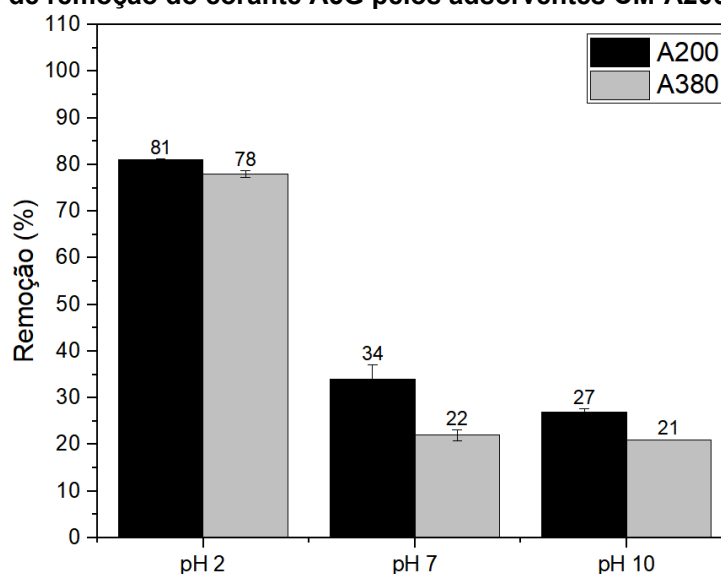
Fonte: Autoria própria (2024)

De modo geral, conforme a Figura 19, verifica-se que independentemente do pH do meio o corante A5G sempre se apresenta com um caráter fortemente aniônico.

5.2.3 Efeito do pH sobre a adsorção

Em seguida avaliou-se o efeito do pH do meio sobre a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção dos corantes pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380 produzidos. Foram avaliados os valores de pH inicial da solução em 2, 7 e 10 onde os resultados dos testes para o corante A5G estão presentes na Figura 20.

Figura 20 – Ensaio de remoção do corante A5G pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380.



Fonte: Autoria própria (2024)

Observa-se na Figura 20 que os maiores teores de remoção (aproximadamente 81% e 78%) na concentração do corante A5G foram obtidos nos valores de pH 2, ou seja, a adsorção é favorecida nessas condições. Calculando a capacidade de adsorção nestes experimentos, para o pH 2 foram obtidos 81 mg g⁻¹ e 78 mg g⁻¹ para os CMs A-200 e A-380 respectivamente. Já para o pH 7, 34 mg g⁻¹ para o CM-A200 e 22 mg g⁻¹ para o A-380 e, por fim, 27 mg g⁻¹ para o CM-A200 e 21 mg g⁻¹ para o CM-A380 em pH 10.

É possível confrontar os resultados de remoção e capacidade de adsorção em função do pH da solução com o pH_{pcz} do adsorvente (conforme apresentado na Seção 5.2.1) e com a especiação da molécula de adsorbato (apresentado na Seção 5.2.2).

Comparando-se os resultados da Figura 20 com os resultados de especiação apresentados na Figura 18 é possível estabelecer uma relação com a remoção do corante. Como descrita na especiação química, no pH 2 a espécie predominante com a maior fração na solução é a A5G⁴⁻, para o pH 7 a espécie com maior fração é a A5G⁵⁻, e para o pH 10 é a espécie A5G⁶⁻, sendo que nas três condições de pH as espécies do corante apresentam cargas negativas. Em contrapartida, como mostrado na Figura 15, no teste de pH_{pcz} foi possível observar que para pHs inferiores a 5, ambos os carbonos mesoporosos apresentam uma carga residual positiva em sua superfície, o que explica o melhor desempenho de remoção do corante para o pH 2, já que nesta condição as interações eletrostáticas favorecem a atração do corante

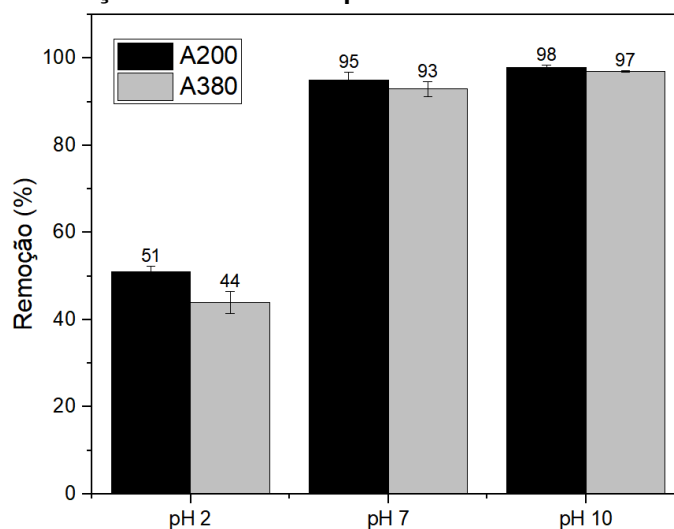
aniônico A5G⁴⁻ carregada negativamente pela superfície dos sólidos carregada positivamente.

No pH 7, conforme a Figura 15, os sólidos apresentam carga residual relativamente neutra nesta condição (compreendida entre $5 < \text{pH} < 9$), sendo próximo de seus pontos de carga zero. Assim, considerando-se que as interações eletrostáticas são desprezíveis em valores de pH próximos à neutralidade, e em acordo com os resultados de FTIR (presença de grupamentos OH, C-H, C-OH, C-O, C=O e C=C) é provável que nestas condições a adsorção seja governada por ligações químicas, e por outras interações (ligações de hidrogênio, empilhamento $\pi-\pi$, interações de van der Waals) ou mesmo por efeitos de retenção física (efeito do preenchimento de poros - "*pore-filling effect*") conforme já discutidos junto dos resultados texturais (Seção 5.1.5).

Já no pH 10, a espécie predominante é a A5G⁶⁻ que apresenta carga negativa, e como descrito anteriormente, próximo ao pH 10 os sólidos também possuem carga negativa. Logo, nesta situação, ocorre a repulsão eletrostática, que prejudica a adsorção do corante aniônico carregado negativamente e a superfície dos sólidos com carga negativa. Este comportamento é condizente com os resultados obtidos na Figura 20, onde há uma diminuição do percentual de remoção no pH 10 frente aos demais pHs testados.

Em seguida, analisou-se da mesma maneira o efeito do pH do meio sobre a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção para o corante catiônico AM. Avaliou-se os valores de pH 2, 7 e 10 para ambos os sólidos, os quais são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Ensaio de remoção do corante AM pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380.



Fonte: Autoria própria (2024)

Verifica-se na Figura 21 que os maiores teores de remoção (aproximadamente 98% e 97%) na concentração do corante AM foram obtidos nos valores de pH 10, ou seja, a adsorção é mais eficiente nessas condições do que em pH mais ácido ou neutro. Calculando a capacidade de adsorção nestes experimentos, para o pH 2 foram obtidos 51 mg g⁻¹ e 44 mg g⁻¹ para os CMs A-200 e A-380 respectivamente, para o pH 7 observou-se 95 mg g⁻¹ com o CM-A200 e 93 mg g⁻¹ com o A-380 e finalmente em pH 10 obteve-se 98 mg g⁻¹ e 97 mg g⁻¹ para o CM-A200 e CM-A380 respectivamente.

Assim, comparando-se os resultados de Figura 21 em função do pH da solução, juntamente com os resultados de especiação apresentados na Figura 16 é possível observar que no pH 10 e no pH 7 a espécie predominante com a maior fração na solução é a AM⁺ e para o pH 2 a espécie com maior fração é a AM^{2+(b)}. Ambas as espécies predominantes nos três diferentes pHs apresentam cargas positivas. Em contrapartida, como mostrado na Figura 15, no teste de pH_{pcz} foi possível observar que para pHs inferiores a 5, ambos os sólidos apresentam carga positiva em sua estrutura, o que justifica o pior desempenho de remoção do corante para o pH 2, onde as interações eletrostáticas desfavorecem a atração do corante catiônico AM^{2+(b)} carregada positivamente pela superfície dos sólidos, que também estão carregados positivamente.

Entretanto, para o pH 7, conforme a Figura 15, os sólidos apresentam carga relativamente neutra nesta condição. Logo, considerando-se que as interações eletrostáticas são desprezíveis em valores de pH próximos ao pH 7, há indicativos que

neste caso, como já observado para o corante A5G, a adsorção seja governada por ligações químicas e interações com os grupamentos funcionais OH, C-H, C-OH, C-O, C=O e C=C, onde formam ligações de hidrogênio, empilhamento $\pi-\pi$ e interações de van der Waals, além dos efeitos de retenção física e efeito do tamanho dos poros.

Por fim, para o pH 10, a espécie predominante é a AM^+ que possui carga positiva em sua estrutura. Por outro lado, como mostrado na Figura 15, no teste de pH_{pcz} foi possível observar que para pHs superiores a 9, ambos os sólidos apresentam carga residual negativa em sua superfície, o que corrobora com a hipótese de uma atração eletrostática favorável do sólido carregado negativamente pelo corante carregado positivamente.

Outro aspecto importante que pode ser observado analisando o desempenho dos sólidos com ambos os corantes na Figura 20 e na Figura 21 é que os dois carvões tiveram comportamentos muito parecidos. Este fato está associado a semelhança tanto física quanto química dos CMs, que apresentaram grupos funcionais similares, e um comportamento muito parecido de pH_{pcz} . Porém, quando se compara mais minuciosamente pode-se observar que em todos os casos testados o CM-A200 apresentou um resultado ligeiramente superior, o que pode ser explicado por este sólido possuir uma maior área e volume de poros, além de um maior diâmetro de poros, o que pode auxiliar na adsorção de moléculas grandes como a dos corantes (PAIVA, 2011; RÁPÓ; TONK, 2021).

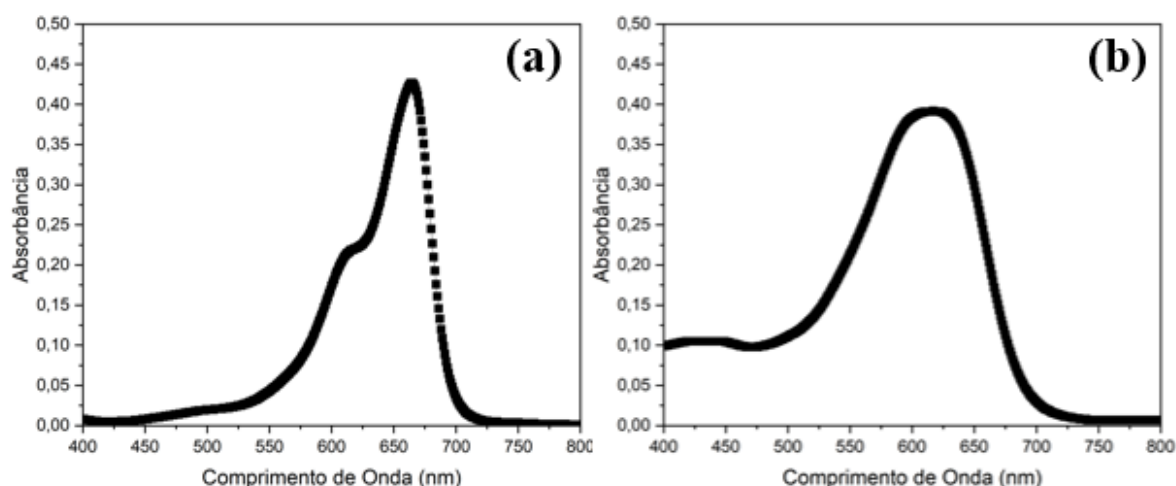
Observa-se, portanto, comportamentos opostos de adsorção em função do pH devido ao caráter aniônico ou catiônico de cada um dos corantes, devido às interações eletrostáticas que podem ser favorecidas ou prejudicadas de acordo com o pH do meio, já que este afeta tanto as cargas das moléculas quanto da superfície dos adsorventes. Conclui-se assim, dentre os pHs testados, que o pH mais favorável para a adsorção em ambos os sólidos do corante A5G é o pH 2 (ácido) e para o corante AM é o pH 10 (básico). Deve-se ainda ressaltar que mesmo fora do pH ótimo, a adsorção mesmo que em menor intensidade, ainda ocorre, indicando assim que os adsorventes (CM-A200 e CM-A380) possuem capacidade de remoção destes corantes em uma ampla faixa de pH, o que pode ser uma vantagem prática para estes materiais.

5.3 Ensaios de adsorção

5.3.1 Metodologia analítica

Por meio da realização das varreduras de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, foi identificado o comprimento de onda de absorção de luz de cada corante, e definido o comprimento de onda que foi utilizado para determinação das concentrações das amostras. O corante catiônico AM apresentou a maior absorção de luz comprimento em 665 nm e o corante A5G em 620 nm, conforme Figura 22.

Figura 22 – Espectrofotometria de absorção molecular de luz visível (a) para o corante azul de metileno e (b) para o corante azul 5G



Fonte: Autoria própria (2024)

Após a identificação da máxima absorção para cada um dos corantes, com os dados de absorbância encontrados para as diferentes diluições dos corantes, construiu-se as curvas de calibração em concentrações entre 0 e 10 mg L⁻¹ para o corante AM e de 0 a 100 mg L⁻¹ para o corante A5G (dentro da faixa de linearidade), plotando concentração versus absorbância. A curva de calibração construída para análise é mostrada no Apêndice A (Figura 32). Foi obtido um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9997$. Já a curva de calibração para o azul 5G está presente no Apêndice A (Figura 33). Para esta curva foi obtido um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9999$. Considerando os dois valores de coeficiente de correlação, foram obtidos valores próximos a 1, o que indica um bom ajuste conferindo uma maior confiabilidade aos dados.

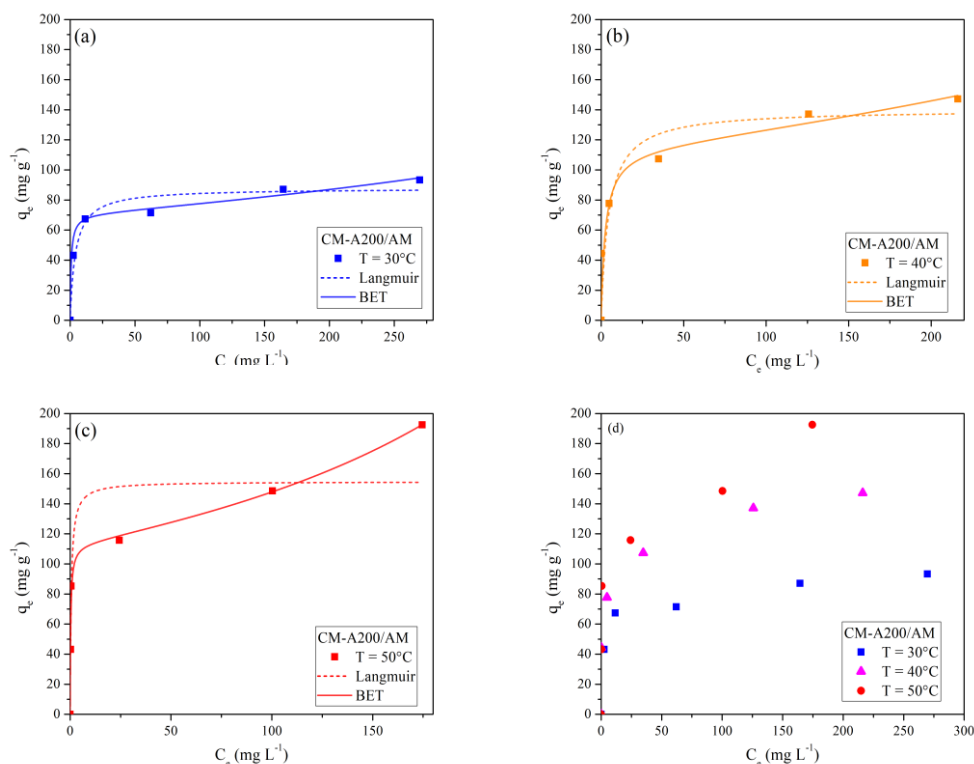
5.3.2 Equilíbrio de adsorção

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os resultados de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno (AM) pelos adsorventes CM-A200 e CM-A380, juntamente com o ajuste dos modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e BET.

Observa-se nos dados de equilíbrio um comportamento de isoterma sigmoidal (Tipo S) conforme a classificação de Giles (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Este tipo de isoterma é característico de adsorção em multicamada, sendo que inicialmente ocorre a saturação da monocamada superficial do adsorvente (até uma região de um platô), seguida da adsorção de multicamadas moleculares sucessivas (associadas à inflexão do comportamento da curva de equilíbrio) (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

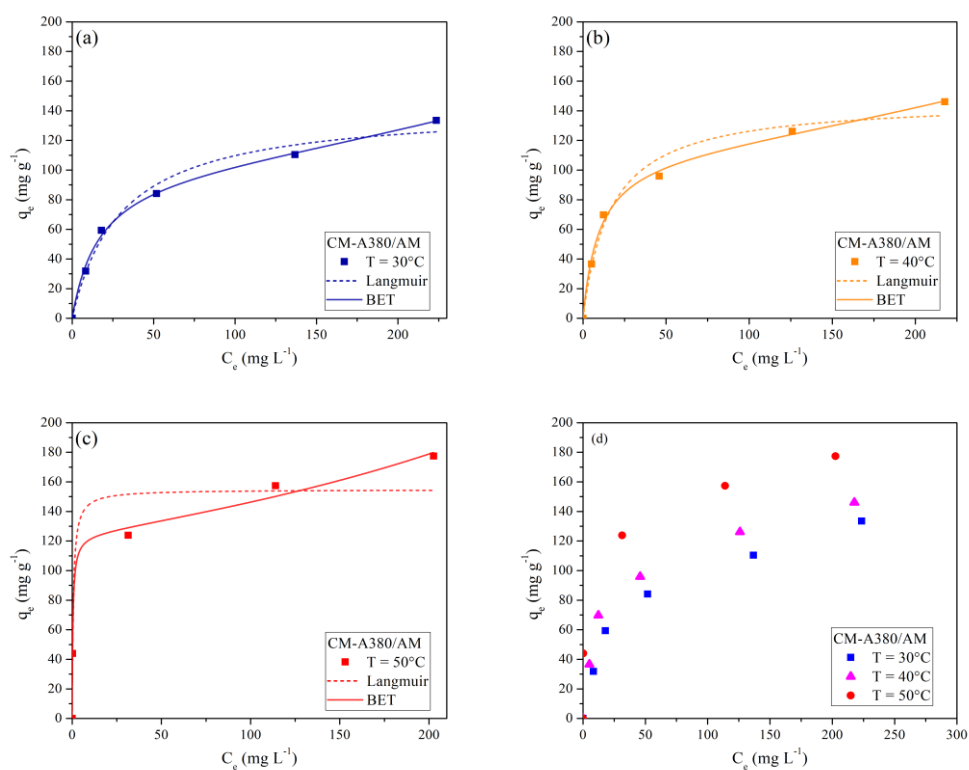
O comportamento sigmoidal foi observado para a adsorção do corante AM pelos dois adsorventes (CM-A200 e CM-A380) e em todas as temperaturas avaliadas. É possível também verificar que o comportamento sigmoidal e, portanto, a adsorção em multicamada é favorecida com as temperaturas (vide Figura 23d e 24d), indicando um caráter endotérmico de adsorção.

Figura 23 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante AM para o sólido CM-A200 (a) Ajustes dos modelos com 30°C; (b) Ajustes dos modelos com 40°C; (c) Ajustes dos modelos com 50°C; (d) Dados de equilíbrio em função da temperatura



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 24 – Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante AM para o sólido CM-A380 (a) Ajustes dos modelos com 30°C; (b) Ajustes dos modelos com 40°C; (c) Ajustes dos modelos com 50°C; (d) Compilado dos dados experimentais das isotermas em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2024)

A avaliação do comportamento de equilíbrio foi realizada por dois modelos fenomenológicos de isotermas de equilíbrio, as isotermas de Langmuir e BET. Os parâmetros de qualidade de ajuste, bem como os parâmetros estimados dos modelos estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção do azul de metileno pelos CMs A380 e A200

CM-A380				CM-A200			
Langmuir				Langmuir			
Parâmetros	30°C	40°C	50°C	Parâmetros	30°C	40°C	50°C
$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	142,8	147,3	154,8	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	87,8	140,2	154,8
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,03	0,06	1,51	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,24	0,22	1,85
X^2	44,7	75,9	440,6	X^2	57,8	134,5	753,4
R^2	0,982	0,975	0,923	R^2	0,958	0,962	0,847
BET				BET			
Parâmetros	30°C	40°C	50°C	Parâmetros	30°C	40°C	50°C
$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	101,9	112,2	124,5	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	70,7	115	113
$K_s \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,06	0,11	2,23	$K_s \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	1,31	0,4	3,46
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,0012	0,0012	0,0015	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,0009	0,0011	0,0024
X^2	9,7	17,7	41,9	X^2	11,9	31,2	127,9
R^2	0,996	0,994	0,993	R^2	0,991	0,991	0,974

Fonte: Autoria própria (2024)

De acordo com as Figuras 23 e 24 que apresentam os dados experimentais relacionados ao equilíbrio de adsorção de azul de metileno pelos carbonos mesoporosos CM-A200 e CM-A380 e a Tabela 4, pode-se observar que a isoterma do tipo BET apresentou um melhor ajuste aos dados. Além da interpretação gráfica, quando se compara o valor de R^2 para ambos os sólidos, nota-se que os valores para o modelo de BET são maiores e mais próximos a 1, já quando se analisa o X^2 , observamos que os valores para o modelo de BET são menores do que para Langmuir, indicando assim um melhor ajuste desse modelo.

Esses resultados dos dados experimentais se ajustarem melhor ao modelo de BET originalmente proposto por Brunauer, mett e Teller (1938) para adsorção em fase gasosa, indica um perfil de adsorção em multicamadas. Esse perfil pode ser observado nas Figuras 23 e 24, onde verifica-se que para o modelo de Langmuir após determinada concentração entra em equilíbrio, nos dados obtidos a capacidade de adsorção passa por um ponto de inflexão e volta novamente a crescer, indicando a ocupação da multicamada. Analisando os parâmetros da isoterma de BET (vide Tabela 3), nota-se que os valores das constantes de equilíbrio relacionadas a adsorção da monocamada (K_s) possuem em todos os casos (para os dois sólidos testados nas três temperaturas) valores superiores ao de adsorção na multicamada (K_L), como por exemplo para o sólido CM-A200 em 50°C, onde K_s é de 3,46 L mg⁻¹ e

K_L 0,0024 L mg^{-1} . Esta informação indica que a adsorção na monocamada é mais expressiva do que para a multicamada nesse caso, embora esta ainda ocorra (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

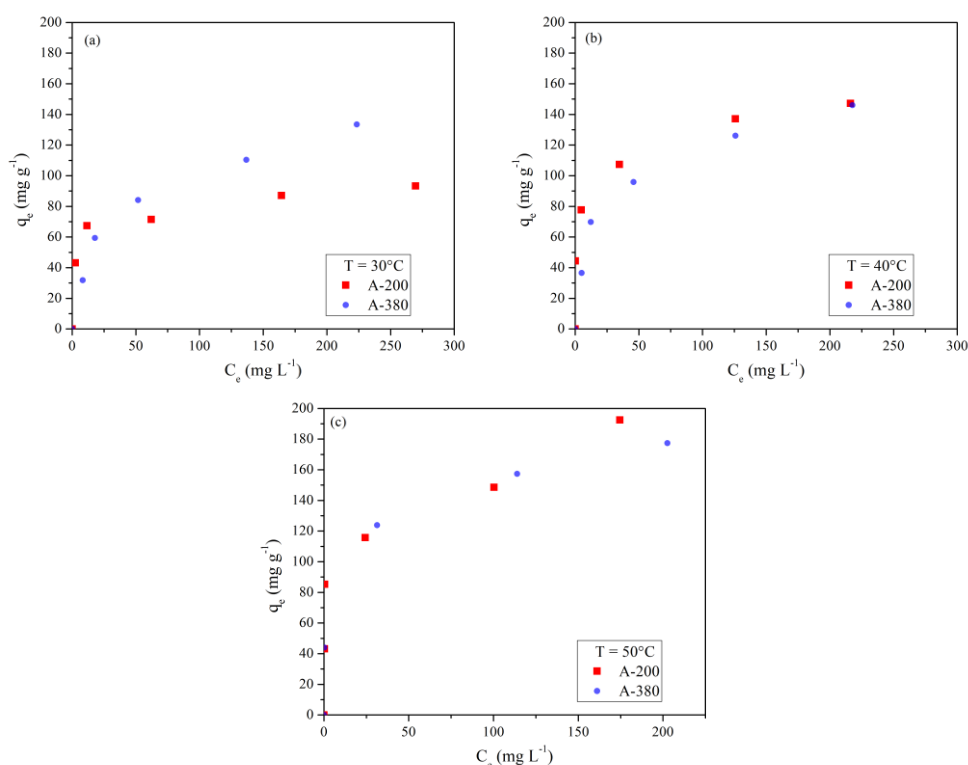
Adicionalmente, observa-se nas Figuras 23 e 24 a correlação entre o aumento da temperatura e o incremento da capacidade de adsorção em ambos os sólidos em relação ao corante AM. Como por exemplo, o sólido CM-A200 aplicado na adsorção deste corante, em 30°C apresentou uma capacidade de adsorção de 93 mg g^{-1} , já com o aumento da temperatura para 40°C apresentou uma capacidade de 147 mg g^{-1} e consequentemente, com um aumento ainda maior, com 50°C demonstrou uma capacidade de adsorção de 193 mg g^{-1} . Este comportamento indica que esse processo de adsorção possui características endotérmicas e é favorecido com a elevação da temperatura endotérmicas (DE ALMEIDA *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Já quando analisamos a classificação das isotermas quanto à quantidade adsorvida frente à concentração, identifica-se que ambas as isotermas apresentam um comportamento favorável, em baixas concentrações, ou seja, os adsorventes apresentam uma alta capacidade de adsorção, com curvas convexas para cima. Em maiores concentrações, verifica-se o ponto de inflexão e um comportamento sigmoidal, indicando a possibilidade de adsorção em multicamada. Consequentemente, demonstra uma capacidade de adsorção elevada mesmo em concentração mais baixas, quando comparado a outros tipos de isotermas com outras classificações, como não favoráveis por exemplo. Esse tipo de comportamento confere ao processo uma vantagem prática, pois significa que mesmo para concentrações mais baixas o material possui uma elevada capacidade de adsorção, sendo particularmente importante para a remoção de poluentes e assim, propiciando um possível escalonamento do processo em aplicações futuras (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SANTOLIN, 2022).

Na Figura 25, apresenta-se a comparação entre as isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 nas três diferentes temperaturas testadas. É possível observar que os dois sólidos possuem comportamentos muito similares entre si, com capacidades de adsorção parecidas, e que para ambos os casos o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura. Esse comportamento similar pode estar associado à composição similar dos carvões, o que foi observado no FTIR com a presença em sua grande maioria dos mesmos grupos funcionais - OH,

C-H, C-OH, C-O, C=O e C=C, além dos dois sólidos possuírem a relação do diâmetro médio da partícula e o diâmetro do corante (D_p/D_{mol}) maiores do que 1,7, o que favorece o acesso das moléculas nos poros dos adsorventes e viabiliza o mecanismo de adsorção de preenchimento dos poros (*“pore-filling effect”*) (PELEKANI; SNOEYINK, 2000; TANG *et al.*, 2018).

Figura 25 – Comparação das Isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 na adsorção do corante AM (a) Dados experimentais em 30°C; (b) Dados experimentais em 40°C; (c) Dados experimentais em 50°C



Fonte: Autoria própria (2024)

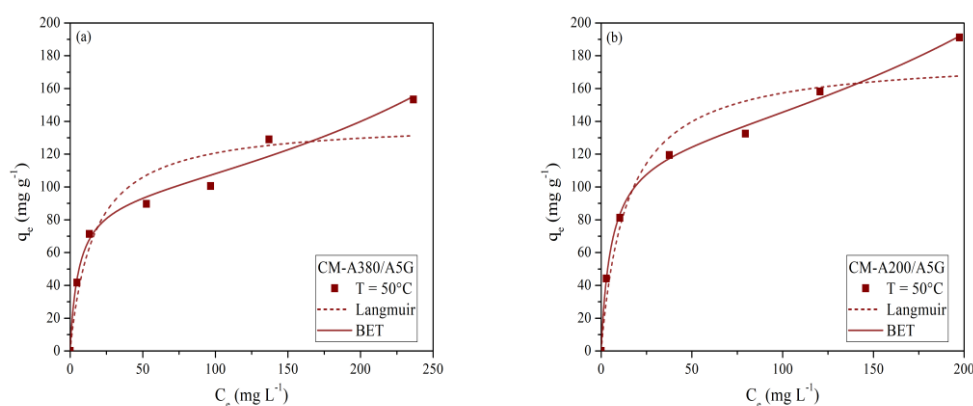
Em geral, para os dois sólidos nas três temperaturas testadas (Figura 23, 24 e 25), pode-se observar que as maiores capacidades de adsorção são obtidas quando há uma temperatura mais elevada e uma maior concentração inicial. Como por exemplo, o ponto de 300 mg L^{-1} do corante AM após 48h de adsorção obteve uma capacidade de adsorção de 177 mg L^{-1} para o CM-A380 e 193 mg L^{-1} para o CM-A200. Conforme descrito por Liu *et al.*, (2012), essa maior capacidade de adsorção no equilíbrio em concentrações maiores pode ocorrer porque há um maior número de moléculas de corante e um maior gradiente de concentração de azul de metileno, que

consequentemente possui uma maior força motriz para transferência de massa de corante e pode auxiliar no processo de difusão.

Quando consideramos a capacidade máxima de adsorção para cada corante (177 mg L^{-1} e 193 mg L^{-1}), vemos que o CM-A200 possui um resultado ligeiramente maior. Isso pode estar ligado ao fato de possuir um maior volume de poros, maior diâmetro de poros e maior área superficial conforme mostrado na análise de BET, onde essas características podem influenciar diretamente nos mecanismos e na eficácia do processo de adsorção (PAIVA, 2011; RÁPÓ; TONK, 2021).

Além do corante AM, foram realizados experimentos para avaliar a condição de equilíbrio entre as fases fluida da solução de corante azul reativo (A5G) e a fase sólida dos adsorventes conforme a Figura 26 para o CM-A200 e CM-A380 respectivamente.

Figura 26 – Isotermas de equilíbrio de adsorção em 50°C do corante A5G para o (a) CM-A380; (b) CM-A200



Fonte: Autoria própria (2024)

Da mesma forma que para o corante AM, observa-se nos dados de equilíbrio um comportamento de isoterma sigmoidal (Tipo S) para a adsorção do A5G apresentado na Figura 26 (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Este comportamento também indica a formação inicial de uma monocamada, seguido de adsorção em multicamadas moleculares sucessivas (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de isotermas de equilíbrio para Langmuir e BET para o corante A5G estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção do corante A5G pelos CMs A-200 e A380 em 50°C

Langmuir		
Parâmetros	CM-A200	CM-A380
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	179,8	140,3
K_L - (L mg ⁻¹)	0,07	0,06
X^2	262	272
R^2	0,941	0,899
BET		
Parâmetros	CM-A200	CM-A380
q_m (mg g ⁻¹)	123,8	93,7
K_s (L mg ⁻¹)	0,18	0,18
K_L (L mg ⁻¹)	0,0019	0,0017
X^2	12,8	46,0
R^2	0,997	0,983

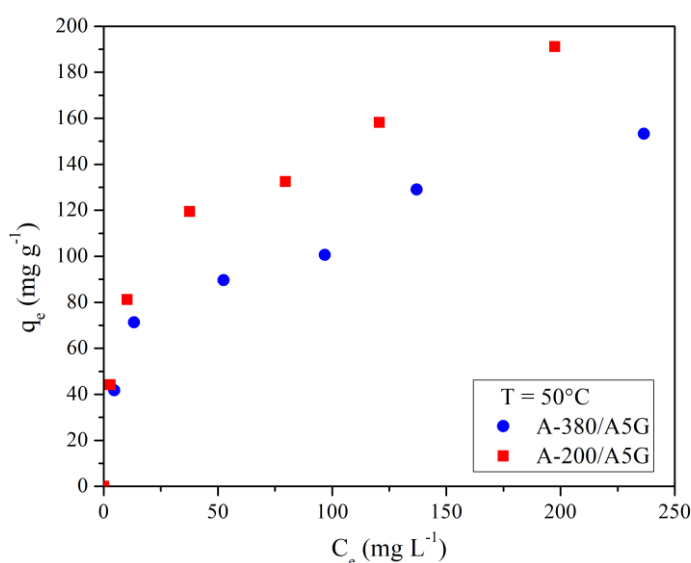
Fonte: Autoria própria (2024)

Da mesma forma que para o corante AM, para o corante A5G pode-se observar que a isoterma do tipo BET apresentou um melhor ajuste aos dados, com valores de R^2 mais próximo a 1 e X^2 com valores inferiores, tanto para o CM-A200 quanto para o CM-A380. Assim, o corante A5G também apresenta um comportamento de adsorção multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Nesse caso é possível identificar que a inflexão na isoterma ocorre a partir da concentração inicial de 100 mg L⁻¹ ($C_e = 52,54$ mg L⁻¹ e $q_e = 89,68$ mg g⁻¹) para o CM-A380 e na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ ($C_e = 37,57$ mg L⁻¹ e $q_e = 119,49$ mg g⁻¹) para o CM-A200. Similar aos resultados obtidos para o outro corante, para o A5G nota-se que o valor da constante de equilíbrio relacionada a adsorção da monocamada (K_s) possui um valor superior ao de adsorção na multicamada (K_L), indicando que a adsorção em monocamada é mais expressiva do que para a multicamada nesse caso, embora ainda ocorra (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

Na Figura 27, temos a comparação entre as isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 na adsorção do corante A5G. É possível observar que os dois sólidos possuem comportamentos similares até certo ponto, porém, diferente do que ocorreu para o AM, para o corante A5G, há uma diferença maior entre a capacidade de remoção de corante observada entre os sólidos. Essa diferença pode ser atribuída a diferença de tamanho entre as moléculas, onde o corante azul de metileno possui moléculas com dimensões de 1,7nm x 0,76 nm, que são menores do

que as moléculas do corante azul 5G que tem dimensões de 2,2 nm × 1,1 nm (HANG; BRINDLEY, 1970; LAMBRECHT *et al.*, 2007). Conforme descrito por Yuan *et al.*, (2007), em moléculas de tamanhos maiores o volume e o diâmetro de poros são fatores cruciais, onde sólidos que possuem poros maior podem facilitar a difusão e a adsorção de moléculas maiores, como é o caso do CM-A200, que conforme observado no BET possui essas características de poros maiores.

Figura 27 – Comparação das Isotermas de equilíbrio para os sólidos CM-A380 e CM-A200 na adsorção do corante A5G



Fonte: Autoria própria (2024)

Conforme descrito anteriormente para o AM, o corante A5G também apresentou uma maior capacidade de adsorção no equilíbrio em concentrações mais elevadas pela maior disponibilidade de moléculas de corante e por possui uma maior força motriz para transferência de massa (LIU *et al.*, 2012). Na adsorção de azul reativo 5G, o CM-A200 na concentração inicial de 300 mg L⁻¹, apresentou uma capacidade maior de remoção do corante de 191 mg g⁻¹ e o sólido CM-A380 na mesma concentração inicial apresentou 153 mg g⁻¹. Com o intuito de comparar os dados obtidos com a literatura, foi construída a Tabela 6, onde estão dispostas as capacidades de adsorção obtidas com diferentes materiais para os corantes azul de metileno e azul 5G além das obtidas neste trabalho. Quando avaliamos os trabalhos que estudaram a adsorção do azul de metileno, vemos que o resultado obtido por ambos os sólidos CM-A200 e CM-A200 são superiores a diversos estudos similares.

Como por exemplo o obtido por Cherifi, Fatiha e Salah (2013), que utilizaram um carvão ativado feito de fibra vegetal na adsorção do corante AM e obtiveram uma capacidade de 33,7 mg g⁻¹. Já Marrakchi *et al.* (2017) também utilizaram um carvão mesoporoso, porém feito de flocos de quitosana, e obtiveram uma capacidade de adsorção de Azul de metileno de 143,5 mg g⁻¹. Os autores Liu *et al.* (2012) utilizaram grafeno como adsorvente, e obtiveram uma capacidade de 153,9 mg g⁻¹.

Tabela 6 – Capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes aplicados na adsorção dos corantes AM e A5G presentes na literatura

Corante azul de metileno		
Material	q (mg g ⁻¹)	Autor
CA de fibra vegetal	33,7	Cherifi, Fatiha e Salah (2013)
CA de madeira de dendezeiro	90,9	Ahmad, Loh e Aziz (2007)
CA mesoporoso de flocos de quitosana	143,5	Marrakchi <i>et al.</i> (2017)
CA de casca de fruta kendu	144,9	Sahu <i>et al.</i> (2020)
Grafeno	153,9	Liu <i>et al.</i> (2012)
CA mesoporoso de cascas de pitaya	195,2	Jawad <i>et al.</i> (2021)
CMO - <i>template</i> SBA-15	285	Yuan <i>et al.</i> (2007)
CM-A200	193	Este trabalho
CM-A380	177	Este trabalho
Corante azul 5G		
Material	q (mg g ⁻¹)	Autor
Adsorvente cerâmico	2,2	Boina <i>et al.</i> (2024)
Carvão de osso bovino	37,9	Maeda <i>et al.</i> (2019)
Bagaço de laranja	40,7	Fiorentin <i>et al.</i> (2010)
Esferas mesoporosas de titânia	100	Singh (2015)
Carvão Ativado de Pinus	140,5	Martins <i>et al.</i> (2013)
CM-A200	191	Este trabalho
CM-A380	153	Este trabalho

Fonte: Autoria própria (2024)

Jawad *et al.* (2021) obtiveram resultados similares ao do CM-A200, onde obtiveram 195,2 mg g⁻¹ utilizando um carvão ativado mesoporoso de cascas de pitaya para a adsorção do corante AM. Os autores YUAN *et al.* (2007) obtiveram um resultado superior aos sólidos preparados, onde obtiveram uma capacidade elevada de adsorção de 285 mg g⁻¹ na adsorção de azul de metileno, onde empregaram um carvão mesoporoso ordenado feito com a sílica SBA-15.

Quando avaliamos os trabalhos similares referentes ao corante A5G, observamos uma gama variada de materiais utilizados como adsorventes, por

exemplo Fiorentin *et al.* (2010) utilizaram bagaço de laranja e obtiveram $40,7 \text{ mg g}^{-1}$. Maeda *et al.* (2019) aplicaram carvão ativado feito de ossos, e assim resultou em uma capacidade de $37,9 \text{ mg g}^{-1}$. Já Martins *et al.* (2013) aplicaram carvão ativado feito de Pinus e conseguiram uma remoção de $140,5 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando as capacidades de adsorção com os demais trabalhos nota-se que os obtidos pelos CM-A200 e CM-A380 foram superiores aos utilizados de comparação.

Desta forma pode-se observar que os resultados obtidos são distintos e são influenciados por vários fatores como características do adsorvente como área superficial, distribuição e tamanho de poros, tipo de grupos funcionais presentes na superfície, além de características do adsorvato e condições de operação da adsorção (PAIVA, 2011; RÁPÓ; TONK, 2021). Assim, apesar de ser complexo comparar o desempenho de diferentes adsorventes aplicados, os sólidos preparados apresentaram resultados promissores e que permitem uma aplicação eficaz dos adsorventes nesse tipo de processo de adsorção.

5.3.3 Parâmetros termodinâmicos

Como observado nos experimentos de equilíbrio, a temperatura possui uma influência significativa sobre a adsorção do corante azul de metileno (AM). Assim, a fim de avaliar a termodinâmica do processo de adsorção do corante AM pelos dois carvões sintetizados, e obter informações sobre os mecanismos envolvidos no processo, foram calculados os parâmetros termodinâmicos dos experimentos de adsorção.

Avaliando os dados de equilíbrio de adsorção, observa-se que o modelo que obteve o melhor ajuste para a adsorção do corante AM foi a isoterma de multicamadas BET. Assim, nos cálculos termodinâmicos dividiu-se o processo em duas etapas distintas: adsorção em monocamada e adsorção em multicamada. Nesses cálculos, considerou-se conforme a literatura que as moléculas de corante são fracamente carregadas, onde o coeficiente de atividade tende a 1 (LIU, 2009), considerando-se nesta situação a hipótese da diluição infinita. Assim, é possível utilizar as constantes de equilíbrio previamente obtidas (K_S) e (K_L) provenientes da isoterma BET (WANG *et al.*, 1998) as quais são relativas à constante de monocamada e multicamada, respectivamente (dados presentes na Tabela 4).

Para a determinação dos parâmetros, primeiramente obteve-se o valor de ΔG_{ads} por meio das Equações 5 e 6. Em seguida, utilizando a equação de van't Hoff

(Equações 7) calculou-se ΔH e ΔS , separadamente para as constantes de equilíbrio de adsorção em monocamada (K_s) e em multicamada (K_L), tendo em vista que os mecanismos de adsorção adsorbato-sítios ativos superficiais (monocamada) e adsorbato-adsorbato (multicamada) estão associados à diferentes tipos de interações e, conseqüentemente, podem ter comportamento e natureza distintos. Assim, os resultados dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção em monocamada e multicamada do corante azul de metileno pelos sólidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do azul de metileno pelos CMs A380 e A200

CM-A200							
Monocamada							
T (°C)	K_s (L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	Classificação	Processo	Natureza
30	1,3	-32,6			Espontâneo		
40	0,4	-30,6	41,1	238,49	Espontâneo	Endotérmico	Química
50	3,5	-37,4			Espontâneo		
Multicamada							
T (°C)	K_L (L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	Classificação	Processo	Natureza
30	0,001	-14,4			Espontâneo		
40	0,001	-15,3	37,6	170,74	Espontâneo	Endotérmico	Física
50	0,002	-17,8			Espontâneo		
CM-A380							
Monocamada							
T (°C)	K_s (L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	Classificação	Processo	Natureza
30	0,062	-25			Espontâneo		
40	0,106	-27,2	146,7	562,41	Espontâneo	Endotérmico	Química
50	2,226	-36,2			Espontâneo		
Multicamada							
T (°C)	K_L (L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)	ΔH (kJ mol⁻¹)	ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹)	Classificação	Processo	Natureza
30	0,001	-15			Espontâneo		
40	0,001	-15,5	9,3	80,02	Espontâneo	Endotérmico	Física
50	0,002	-16,6			Espontâneo		

Fonte: Autoria própria (2024)

Pode-se observar na Tabela 7 que os valores referentes à variação de energia de Gibbs (ΔG) sofrem alteração com a temperatura. Esse parâmetro ΔG indica o grau de espontaneidade do processo, que nesse caso é referente a adsorção. Valores negativos são indicativos de processos espontâneos, ou seja, são termodinamicamente favoráveis, onde o adsorbato possui uma afinidade elevada pelo adsorvente. Quanto mais negativos esses valores, maior é essa espontaneidade. Já valores maiores do que zero indicam o oposto, processos não espontâneos em que não há uma elevada afinidade adsorbato/adsorvente (KORETSKY, 2012; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Assim, analisando este parâmetro conclui-se que em ambos os sólidos os processos de adsorção que ocorrem tanto em monocamada quanto em multicamada são espontâneos. Já quando comparamos os valores para o processo de adsorção em multicamada, o valor de ΔG foi menos negativo do que para a monocamada, indicando desta forma, que a afinidade entre o corante e os sítios ativos no adsorvente é maior que a afinidade com as moléculas das demais camadas posteriores.

Outro parâmetro que foi calculado e é fundamental para a análise termodinâmica é a variação de entalpia (ΔH). Valores positivos indicam que o processo é endotérmico, ou seja, é favorecido com o aumento da temperatura. Logo, valores negativos indicam processos exotérmicos que são favorecidos com a diminuição da temperatura. Para processos endotérmicos, valores de ΔH entre 40 kJ mol⁻¹ e 800 kJ mol⁻¹ caracterizam adsorção química, e valores entre 0 kJ mol⁻¹ e 40 kJ mol⁻¹ adsorção física (ASGHER; BHATTI, 2012; ÇELEKLI; İLGÜN; BOZKURT, 2012; MARTINS *et al.*, 2013; MITTAL *et al.*, 2009; WU, 2007).

Em acordo com o observado anteriormente no equilíbrio de adsorção, pode-se verificar que o aumento de temperatura favorece o processo de adsorção, ambos os sólidos, tanto em monocamada quanto em multicamada possuem um valor de ΔH negativo, indicando que ambos os mecanismos de adsorção são endotérmicos. Quando se avalia a adsorção separadamente, para monocamada os valores de ΔH foram de 41,1 kJ mol⁻¹ e 146,7 kJ mol⁻¹ para o CM-A200 e para o CM-A380 respectivamente. Além disso, nota-se que o valor para o sólido CM-A380 é bastante alto, sendo assim característico de uma afinidade elevada à 50°C ($K_s = 2,226$ L mg⁻¹). Logo, esses valores para a monocamada são indicativos de um processo de adsorção química. Já quando se analisa o valor de ΔH para a multicamada, pode-se notar que o valor é menor que para a monocamada, sendo de 37,6 kJ mol⁻¹ para o CM-A200 e

9,3 kJ mol⁻¹ para o CM-A380. Logo, para ambos os sólidos a adsorção em multicamada é um processo físico, indicando mais uma vez que a afinidade entre o corante e os sítios ativos do sólido é maior que a afinidade com as multicamadas.

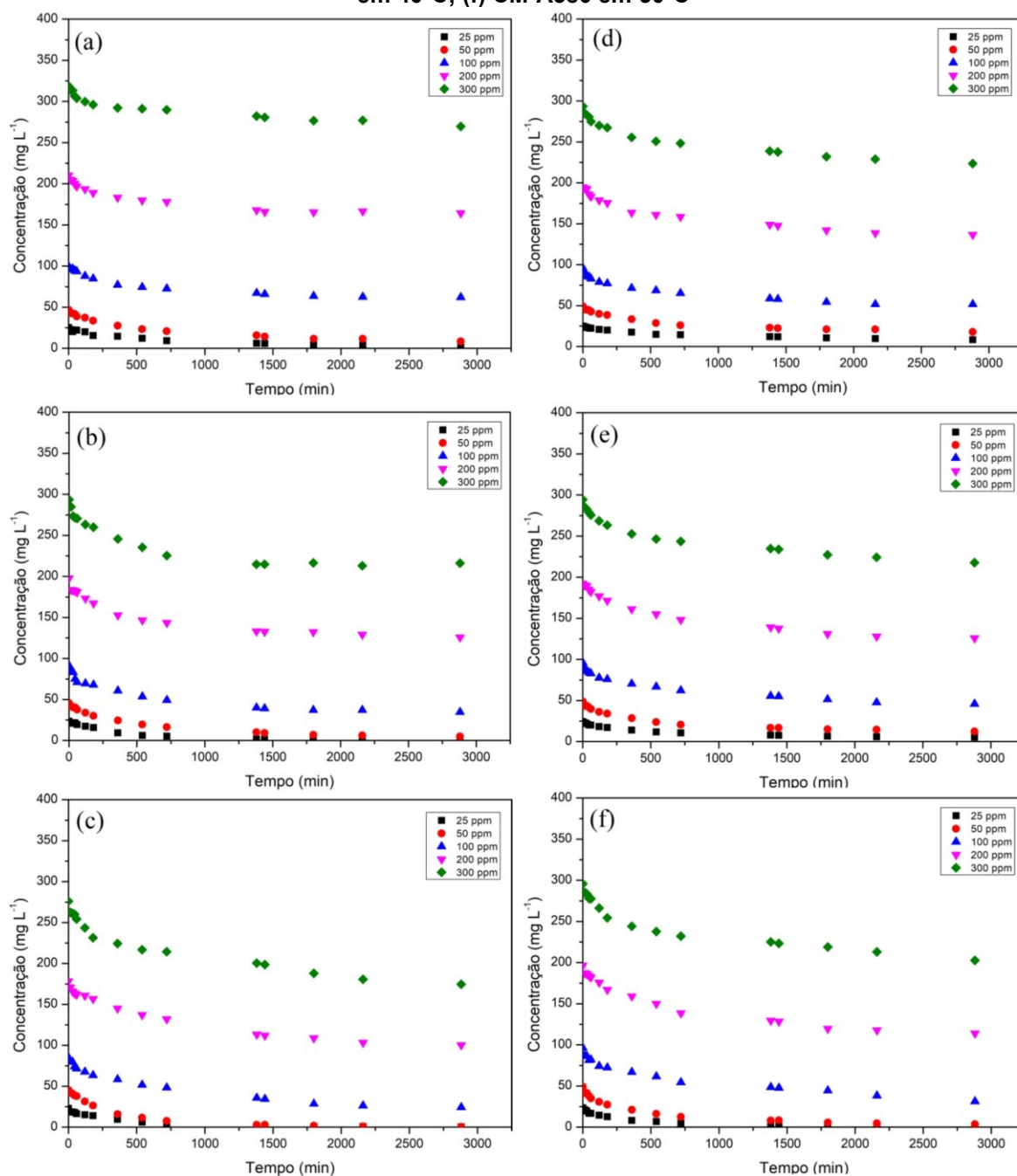
Por fim, foi avaliado os valores de variação de entropia (ΔS). Valores negativos desse parâmetro sugerem diminuição da aleatoriedade na interação sólido/fluido devido às interações existentes entre adsorbato e adsorvente. Já valores positivos de variação de entropia estão associados a um aumento na desordem do sistema na interface entre o sólido e o fluido durante o processo de adsorção. Outra interpretação pertinente é de que valores baixos de ΔS indicam que não existe variação significativa da entropia durante a adsorção (ERRAIS *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2011b). Desta forma, analisando os valores de ΔS dos experimentos, observa-se que são positivos, tanto para a monocamada, quanto para a multicamada. Assim, conclui-se que o processo de adsorção leva à uma geração de entropia.

Desta forma, de maneira geral conclui-se que a temperatura interfere significativamente em ambos os mecanismos de adsorção (na monocamada e em multicamadas), sendo esse processo endotérmico para ambas as etapas. Além disso, observa-se que adsorção é favorável e espontânea tanto para a monocamada quanto para a multicamada. Na caracterização pelo FTIR foram identificadas hidroxilas, grupamentos, C-H, C-OH, C-O, C=O e grupamentos C=C, que desta forma podem ser os responsáveis por essas ligações, sendo os sítios ativos onde ocorrem a adsorção. Após a formação da monocamada, há indicativos de que ocorre a adsorção do corante em multicamadas sucessivas. Nessas multicamadas as energias envolvidas nas interações entre as moléculas do adsorbato e a camada anterior são características de adsorção física.

5.3.4 Cinética de adsorção

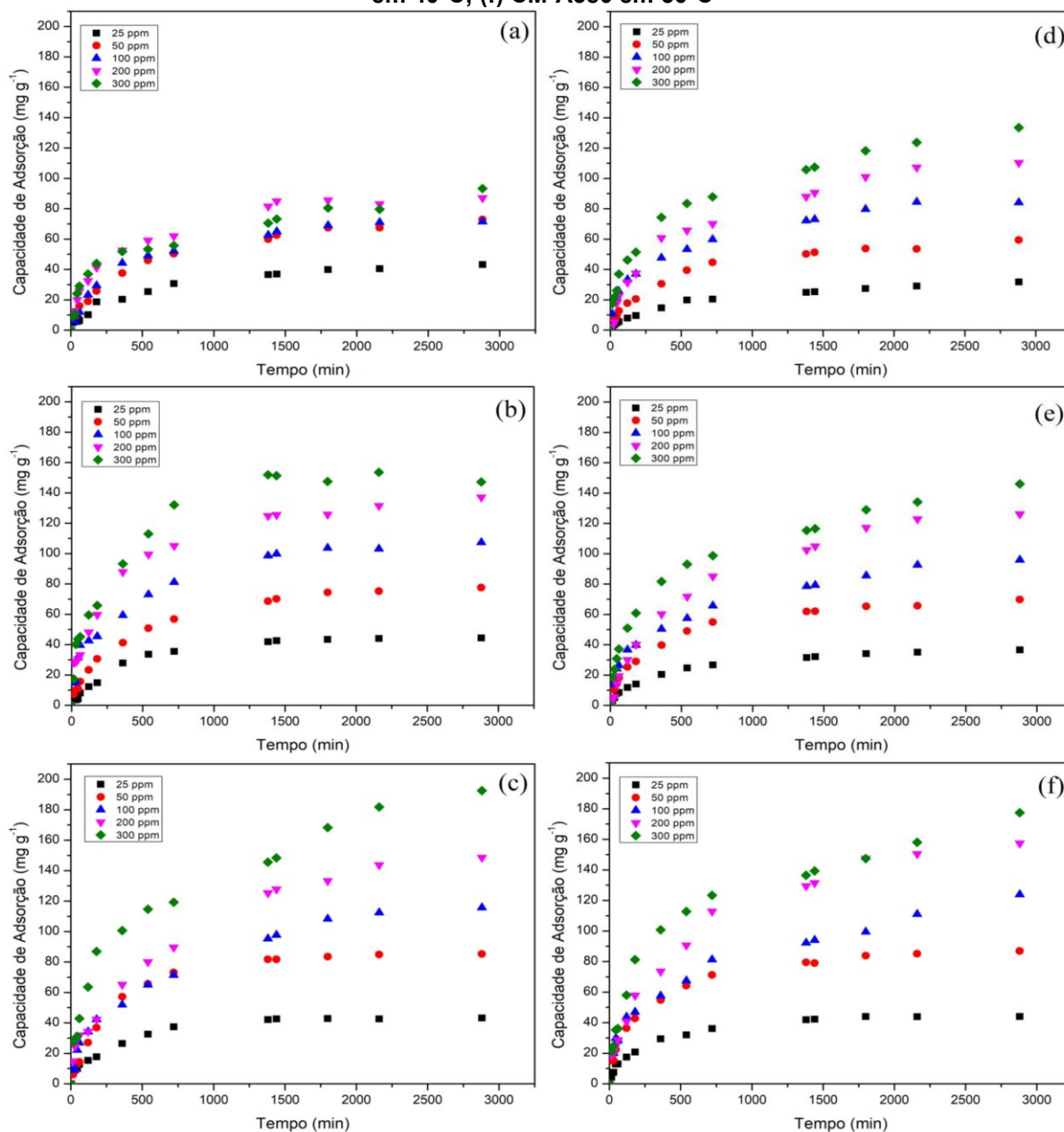
Os resultados dos experimentos de cinética do corante AM foram plotados em função de concentração da fase aquosa (mg L⁻¹) *versus* o tempo de adsorção e estão presentes na Figura 28. Já os dados de capacidade de adsorção do corante (mg g⁻¹) *versus* o tempo de adsorção estão presentes na Figura 29.

Figura 28 – Cinéticas de adsorção em concentração (mg L^{-1}) da fase líquida do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais ($\text{pH}=10$ e $\omega=150$ rpm) para os sólidos (a) CM-A200 em 30°C ; (b) CM-A200 em 40°C ; (c) CM-A200 em 50°C ; (d) CM-A380 em 30°C ; (e) CM-A380 em 40°C ; (f) CM-A380 em 50°C



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 29 – Cinéticas de adsorção em capacidade de adsorção (mg g^{-1}) de corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais ($\text{pH}=10$ e $\omega=150$ rpm) para os sólidos (a) CM-A200 em 30°C ; (b) CM-A200 em 40°C ; (c) CM-A200 em 50°C ; (d) CM-A380 em 30°C ; (e) CM-A380 em 40°C ; (f) CM-A380 em 50°C



Fonte: Autoria própria (2024)

Observa-se que o comportamento da cinética de adsorção dos dois sólidos para as três temperaturas (presente nas Figuras 28 e 29) são similares, assim, pode-se observar uma divisão em dois grupos distintos de comportamentos, onde para menores concentrações (25 e 50 mg L^{-1}) a condição de equilíbrio atinge-se perto de 12 horas e para concentrações mais elevadas (100, 200 e 300 mg L^{-1}), verifica-se uma condição de equilíbrio por volta de 36 horas.

Esta condição pode estar relacionada com o comportamento de moléculas de corante em soluções aquosas, notadamente em concentrações elevadas, os corantes exibem uma propensão intrínseca à autoagregação, sendo esta mediada por interações moleculares, como as interações de hidrogênio e hidrofóbicas. Como resultado dessa interação, aglomerados moleculares são formados, compreendendo dímeros, trímeros ou agregados de ordem superior, caracterizados por um peso molecular substancial. Em decorrência desse comportamento, os corantes podem se adsorver na fase sólida nos sítios ativos disponíveis, sob a forma de um complexo agregado denominado micela ao invés de moléculas individuais. Logo, esta condição pode impactar diretamente nos mecanismos difusionais e, consequentemente, no tempo de equilíbrio dependendo da concentração inicial utilizada e dos parâmetros de processo como temperatura e pH de solução (BAPTISTA J., 2023; COATES, 1969; SCHEUFELE *et al.*, 2016).

Além desse comportamento, também é possível observar para ambos os sólidos e temperaturas, um processo de transferência de massa entre a fase aquosa e o sólido, demonstrando assim uma elevação na capacidade adsorptiva de que ocorre proporcionalmente com o aumento da concentração inicial da solução de corante. Como por exemplo, para o sólido CM-A200 em 50°C, para a concentração inicial de 25 mg L⁻¹ houve uma capacidade de adsorção de 43 mg g⁻¹, já para a concentração de 100 mg L⁻¹ obteve-se 116 mg g⁻¹ e para a concentração mais elevada de 300 mg L⁻¹ a capacidade foi de 193 mg g⁻¹. Essa maior capacidade de adsorção atrelada a uma maior concentração inicial do corante azul de metileno, pode estar associada a maior disponibilidade de moléculas do corante em solução, e assim um maior gradiente de concentração. Logo, com esse maior gradiente de concentração a força motriz nesse processo de transferência de massa é maior e pode auxiliar nos processos de difusão (LIU *et al.*, 2012).

Assim, para avaliar melhor o comportamento cinético e os mecanismos de transferência de massa atrelados a esse processo de adsorção, avaliou-se três modelos cinéticos: (i) Resistência externa à transferência de massa (RETM) - difusão no filme; (ii) Resistência interna à transferência de massa (RITM) – difusão intrapartícula; e (iii) Adsorção em monocamada-multicamada (MMA). Os dados destes ajustes para a adsorção do azul de metileno pelo sólido CM-A200 em 30°C, 40°C e 50°C estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção do corante azul de metileno em 30°C, 40°C e 50°C pelo CM-A200 em função da concentração inicial

		Concentrações do Adsorvato (mg L ⁻¹)																	
Modelo	Parâmetro	CM-A200 (30°C)*						CM-A200 (40°C)**						CM-A200 (50°C)**					
		25	50	100	200	300	Média	25	50	100	200	300	Média	25	50	100	200	300	Média
RETM	k_F (h ⁻¹)	2,2E-03	2,6E-03	1,1E-03	7,9E-04	1,1E-02	3,5E-03 ±4,2E-04	6,8E-03	3E-03	2,2E-03	1,4E-03	1,1E-03	2,9E-03 ±2,7E-03	4,7E-03	5,0E-03	1,4E-03	9,2E-04	9,2E-04	2,6E-03 ±2,1E-03
	FO	0,342	0,386	0,028	0,012	0	0,154	90,93 5	0,15	0,154	0,027	0,015	18,256	0,564	1,651	0,151	0,029	0,039	0,487
	r²	0,987	0,989	0,984	0,965	0,944	0,974	0,989	0,995	0,979	0,981	0,979	0,985	0,995	0,999	0,986	0,990	0,971	0,988
	X²	0,024	0,028	0,002	0,001	0,001	0,011	6,495	0,011	0,011	0,002	0,001	1,304	0,040	0,118	0,011	0,002	0,003	0,035
	AICc	-51,7	-49,9	-89,2	-102,4	-103,9	-79,4	32,0	-64,0	-63,7	-89,6	-98,5	-56,8	-44,2	-28,1	-63,9	-89,0	-84,2	-61,9
RITM	D_{ef} (cm ² h ⁻¹)	1,2E-07	5,5E-07	4,2E-07	6,1E-07	3,2E-07	4,1E-07 ±2E-07	4,9E-07	2,5E-07	4,3E-07	5,9E-07	7,6E-07	5,0E-07 ±1,9E-07	6,2E-08	3,2E-07	3,2E-07	2,8E-07	2,2E-07	2,4E-07 ±1,1E-07
	FO	0,055	0,436	0,008	0,003	0,001	0,101	93,56 4	0,199	0,015	0,006	0,051	31,26	0,229	1,959	0,097	0,026	0,009	0,762
	r²	0,993	0,988	0,995	0,994	0,986	0,991	0,868	0,995	0,994	0,995	0,97	0,953	0,998	0,994	0,991	0,986	0,991	0,994
	X²	0,004	0,031	0,001	0	0	0,007	6,683	0,014	0,001	0	0,004	2,233	0,016	0,140	0,007	0,002	0,001	0,054
	AICc	-79,0	-48,1	-107,4	-122,5	-137,8	-99,0	32,5	-59,8	-98,4	-111,5	-80,3	-41,9	-57,7	-25,5	-70,6	-90,3	-106,4	-51,3
MMA	k_{a,s} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,1E-05	2,3E-06	2,1E-05	7,2E-15	7,9E-06	1,6E-05 ±2,1E-05	4,3E-05	3,6E-05	3,4E-05	2,8E-06	3,0E-16	3,8E-05 ±2,0E-05	5,7E-05	8,1E-05	9,1E-06	2,8E-07	3,4E-06	4,9E-05 ±3,7E-05
	k_{a,L} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,4E-09	1,8E-06	6,6E-07	3,5E-06	1,6E-06	1,5E-06 ±1,3E-06	8,0E-08	1,2E-07	1,9E-07	3,5E-06	05E-06	1,3E-07 ±2,3E-06	1,1E-17	2,4E-07	2,5E-06	4,4E-06	6,3E-06	9,3E-07 ±2,7E-06
	FO	0,111	0,162	0,006	0,005	0,004	0,058	0,056	0,034	0,058	0,013	0,008	0,034	0,361	0,154	0,071	0,018	0,026	0,126
	r²	0,992	0,994	0,995	0,983	0,955	0,984	0,998	0,999	0,985	0,989	0,985	0,991	0,994	0,998	0,990	0,992	0,973	0,989
	X²	0,009	0,012	0	0	0	0,004	0,004	0,003	0,004	0,001	0,001	0,003	0,028	0,012	0,005	0,001	0,002	0,010
	AICc	-65,4	-59,8	-109,9	-111,5	-114,9	-92,3	-75,6	-83,1	-75,1	-97,7	-104,1	-87,1	-47,7	-60,5	-72,1	-93,1	-87,2	-72,1

* Para 30°C o melhor modelo cinético foi difusão intrapartícula (com base na média dos parâmetros).

** Para 40°C e 50°C o melhor modelo cinético foi o de adsorção em monocamada-multicamada (com base na média dos parâmetros).

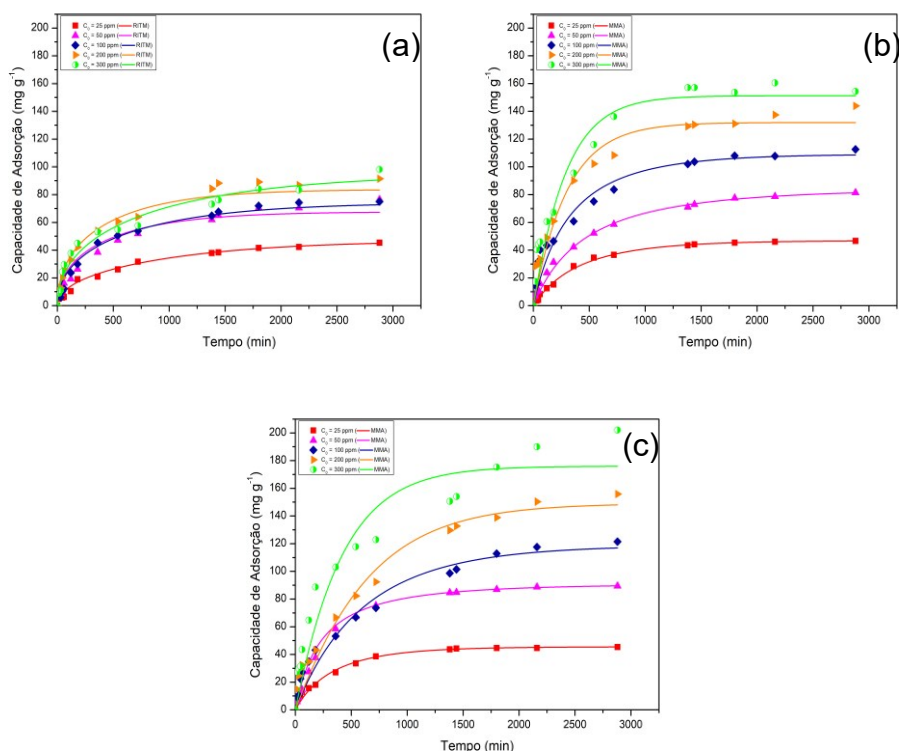
Fonte: Autoria própria (2024)

A partir dos dados da Tabela 8, avaliou-se os parâmetros estatísticos, buscando menores valores de FO, AICc e X^2 e maiores valores de R^2 . Para o CM-A200 em 30°C, quando se compara os valores médios de FO e X^2 para o modelo de difusão intrapartícula (0,101 e 0,017, respectivamente) e o modelo de adsorção em monocamada-multicamada (0,058 e 0,004, respectivamente), observa-se que ambos os ajustes obtiveram valores muito similares. Porém, quando se analisa a correlação de R^2 vemos que o modelo de difusão intrapartícula obteve um valor mais próximo de 1 (0,991), comparando com o modelo monocamada-multicamada (0,984), e o AICc apresentou um valor mais baixo para a difusão intrapartícula (-99,0), em comparação com o modelo MMA (-92,3), indicando assim que a etapa limitante do processo a 30°C é a difusão interna.

Analisando os dados da Tabela 8 para o CM-A200 a 40°C observa-se que modelo que obteve o melhor ajuste foi o de adsorção em monocamada-multicamada, com um R^2 médio de 0,991, FO de 0,034, X^2 de 0,003 e AICc de -87,1. Já para 50°C, quando se analisa a correlação de R^2 verifica-se que o modelo de difusão intrapartícula ($R^2=0,994$) e o modelo de monocamada-multicamada ($R^2=0,989$) obtiveram valores muito similares, dificultando a interpretação somente por esse parâmetro. Portanto, quando se compara os valores médios de FO, AICc e X^2 para o modelo de difusão intrapartícula (0,762, -51,3 e 0,054 respectivamente) e o modelo de adsorção em monocamada-multicamada (0,126, -72,1 e 0,010 respectivamente) observa-se que o modelo de MMA (monocamada-multicamada) apresentou valores inferiores para ambos os parâmetros, indicando desta forma ser o melhor ajuste aos dados experimentais.

Logo, foi plotado a Figura 30, referente a adsorção do corante AM pelo sólido CM-A200 em cada uma das três temperaturas testadas, com os respectivos modelos cinético que obtiveram os melhores ajustes (difusão intrapartícula – RTIM para 30°C e monocamada-multicamada – MMA para 40°C e 50°C). Já nas Figuras 34, 35 e 36 do Apêndice B observam-se os demais modelos ajustados aos dados das diferentes concentrações iniciais do corante AM (25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹) com o sólido CM-A200.

Figura 30 – Modelagem matemática com os dados de cinética de adsorção do AM para o sólido CM-A200 utilizando o modelo RITM em (a) 30°C, e o modelo MMA em (b) 40°C e (c) 50°C com diferentes concentrações iniciais



Fonte: Autoria própria (2024)

Logo, esses resultados (Tabela 8, Figura 34 do Apêndice B e Figura 30) indicam que a cinética de adsorção do corante AM pelo CM-A200 em 30°C é governada pela difusão da molécula internamente nos poros do adsorvente (*i.e.* pela transferência de massa da molécula até um sítio ativo disponível) e esse é a etapa cinética limitante do processo adsorptivo.

Além disso, este comportamento, está em acordo com o observado na Seção 5.1.5 (Propriedades texturais: fisissorção de N₂ (BET)), onde obteve-se a presença de mesoporos associados a microporos, tendo uma área de 55% microporosa, e um comportamento característico da isoterma (Figura 11), onde foi classificado em relação como mesoporoso do Tipo IV a, porém com histereses sendo um híbrido entre o tipo H1 (relacionado a mesoporos) e H4 (relacionado a microporos, principalmente na faixa mais baixa de P/P_0). Desta forma, apesar do diâmetro médio dos poros atender a correção indicada como ideal por auxiliar no preenchimento de poros (*“pore-filling effect”*), sendo 4,88 vezes o diâmetro da molécula de azul de metileno (1,7 nm x 0,76 nm), ainda se observa a presença de microporos com diâmetros menores que 2 nm (Figura 12), o que pode representar uma resistência à transferência de massa

(difusiva) e atrasar a difusão intrapartícula da molécula até o sítio ativo (NASCIMENTO *et al.*, 2020; PELEKANI; SNOEYINK, 2000; SCHNEIDER *et al.*, 2024; TANG *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2007).

Ademais, ainda para 30°C, analisando os valores de D_{ef} na Tabela 8, verifica-se que seu comportamento não depende da concentração do corante. Observa-se que não há correlação linear entre os dados das diferentes concentrações (25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹), ficando todos na ordem de 10⁻⁷ cm² h⁻¹, havendo apenas oscilações associadas à variações experimentais, bem como ao procedimento de otimização e estimação de parâmetros (média ± s.d.). Além disso, comparando em ordem de grandeza, esses valores apresentam resultados característicos de difusão de corantes em sistemas porosos que geralmente ficam na ordem de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ cm² h⁻¹ (BLANCO *et al.*, 2017; SANTOLIN, 2022).

Já para 40°C e 50°C, esses resultados de ajustes (Tabela 8, Figura 35 e 36 do Apêndice B e Figura 30) apontam para um comportamento cinético limitante correlacionado com a formação multicamadas (formação de múltiplas camadas sobre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido). Essa característica de formação de multicamadas está em acordo como o já evidenciado pelos resultados de equilíbrio e dados termodinâmicos (ver Tabelas 4 e 7). Comparando-se também o formato da isoterma na Figura 23, para 40°C e 50°C é possível observar um comportamento sigmoidal (comportamento de inflexão) mais acentuado, característico de adsorção em multicamada em comparação com a isoterma em 30°C, e indica que com o aumento da temperatura o comportamento de multicamada torna-se mais evidente.

Já quando se analisa o comportamento das constantes $k_{a,S}$ (constante cinética de adsorção em monocamada) e $k_{a,L}$ (constante cinética de adsorção em multicamada) para os dados de 40°C e 50°C, pode-se separar esses dados em dois grupos distintos para facilitar a análise, segregando-os por seu comportamento relacionado com a concentração inicial de corante (similar ao observado anteriormente na Figura 29). Para as concentrações iniciais mais baixas (25, 50 e 100 mg L⁻¹), o valor de $k_{a,S}$ é mais elevado, sendo na ordem de grandeza de 10⁻⁵ e 10⁻⁶ em comparação ao valor de $k_{a,L}$ que varia entre 10⁻¹⁷ e 10⁻⁶. Para essas concentrações, o mecanismo de adsorção é majoritariamente governado pela adsorção em monocamada, ou seja, nos sítios do sólido adsorvente. Já para a faixa de concentrações mais elevadas (200 e 300 mg L⁻¹), ocorre o oposto, neste caso os valores de $k_{a,S}$ diminuem, tornando-se, inclusive, inferiores aos valores da constante de multicamada $k_{a,L}$, que apresentou um aumento

considerável em seu valor, quando comparado com as concentrações mais baixas apresentadas anteriormente.

Neste caso, para 40°C e 50°C nas concentrações mais elevadas o processo é governado pela adsorção em multicamada, o que é condizente com os dados obtidos nas isotermas (Figura 24), onde o comportamento de multicamada (inflexão na curva sigmoidal da isoterma) é mais expressivo para 200 e 300 mg L⁻¹.

Outro dado importante, é a variação dos valores médios da constante cinética ($k_{a,s}$) em função do aumento da temperatura. Verifica-se um aumento linear entre os dados, onde a média para 30°C foi de $1,6 \times 10^{-5}$ L mg⁻¹ min⁻¹, para 40°C foi de $3,8 \times 10^{-5}$ L mg⁻¹ min⁻¹ e de $4,9 \times 10^{-5}$ L mg⁻¹ min⁻¹ para 50°C.

Este comportamento indica que a cinética é favorecida com o aumento da temperatura, indo ao encontro do observado na Seção 5.3.3 (Parâmetros termodinâmicos), onde verificou-se que a adsorção do corante azul de metileno pelo sólido CM-A200 é um processo endotérmico.

Além disso, avaliando os parâmetros, verifica-se que o modelo de difusão no filme não representa o processo adsorptivo para ambas as três temperaturas (obteve piores ajustes com relação aos outros parâmetros estatísticos presentes na Tabela 8). Logo, a resistência à difusão no filme tende a ser minimizada por meio da fluidodinâmica, com o aumento da velocidade de agitação. Por ser um processo em batelada, com uma velocidade consideravelmente alta (150 rpm), as resistências difusionais externas podem ser consideradas desprezíveis, o que foi confirmado com os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos no processo (DOTTO; PINTO, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SANTOLIN, 2022).

Da mesma forma que executado anteriormente para o sólido CM-A200, realizou-se a modelagem matemática para a o CM-A380 na adsorção do corante AM empregando os três modelos cinéticos (RETM, RITM, MMA).

Os ajustes para a adsorção do azul de metileno pelo sólido CM-380 em 30°C, 40°C e 50°C estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção do corante azul de metileno em 30, 40 e 50°C pelo CM-A380 em função da concentração inicial.

Modelo	Parâmetro	Concentrações do Adsorvato (mg L ⁻¹)																	
		CM-A380 (30°C)*						CM-A380 (40°C)*						CM-A380 (50°C)*					
		25	50	100	200	300	Média	25	50	100	200	300	Média	25	50	100	200	300	Média
RETM	k_F (h ⁻¹)	1,6E-03	2,3E-03	1,6E-03	7,5E-04	9,3E-04	1,4E-03 ±6,1E-04	2,5E-03	3,2E-03	1,4E-03	8,3E-04	7,5E-04	1,7E-03 ±1,1E-03	5,0E-03	2,9E-03	1,1E-03	1,1E-03	8,7E-04	2,2E-03 ±1,8E-03
	FO	0,087	0,054	0,068	0,015	0,013	0,048	0,175	0,115	0,118	0,012	0,019	0,088	0,718	1,319	0,309	0,027	0,034	0,481
	r²	0,99	0,994	0,975	0,98	0,972	0,982	0,991	0,992	0,977	0,989	0,975	0,985	0,991	0,977	0,967	0,987	0,972	0,979
	X²	0,006	0,004	0,005	0,001	0,001	0,003	0,012	0,008	0,008	0,001	0,001	0,006	0,051	0,094	0,022	0,002	0,002	0,034
	AICc	-72,2	-79,3	-75,9	-98,2	-100,8	-85,3	-61,8	-68,0	-67,6	-102,1	-95,3	-79,0	-40,6	-31,5	-53,3	-89,9	-86,5	-60,3
RITM	D_{ef} (cm ² h ⁻¹)	1,1E-07	2,9E-07	4,0E-07	3,1E-07	3,4E-07	2,9E-07 ±1,1E-07	1,2E-07	3,3E-07	3,0E-07	3,3E-07	3,4E-07	2,8E-07 ±9,2E-08	7,6E-08	1,7E-07	2,6E-07	3,8E-07	2,8E-07	2,3E-07 ±1,1E-07
	FO	0,063	0,051	0,01	0,007	0,001	0,026	0,086	0,073	0,008	0,015	0,001	0,037	1,814	0,365	0,042	0,021	0,003	0,449
	r²	0,993	0,992	0,995	0,993	0,996	0,994	0,995	0,995	0,997	0,993	0,997	0,995	0,994	0,994	0,993	0,991	0,994	0,993
	X²	0,005	0,004	0,001	0	0	0,002	0,006	0,005	0,001	0,001	0	0,003	0,13	0,026	0,003	0,001	0	0,032
	AICc	-77,0	-80,3	-105,0	-110,7	-137,7	-102,1	-72,4	-74,8	-107,2	-98,5	-137,2	-98,0	-26,7	-50,7	-83,2	-93,8	-121,8	-75,3
MMA	k_{a,s} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,8E-05	2,8E-05	2,2E-05	5,2E-06	2,1E-06	1,5E-05 ±1,1E-05	2,7E-05	3,6E-05	2,3E-05	2,2E-06	5,1E-06	1,9E-05 ±1,5E-05	5,2E-05	4,5E-05	2,3E-05	3,8E-05	5,9E-06	2,5E-05 ±2,3E-05
	k_{a,L} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,09E-17	7,65E-08	3,79E-07	1,37E-06	3,83E-06	1,1E-06 ±1,6E-06	1,12E-17	9,84E-08	2,64E-09	1,77E-06	2,41E-06	8,6E-07 ±1,2E-06	7,91E-09	4,74E-15	3,15E-08	3,55E-06	3,47E-06	1,4E-06 ±1,9E-06
	FO	0,055	0,032	0,039	0,006	0,008	0,028	0,103	0,059	0,05	0,004	0,008	0,045	0,612	0,246	0,112	0,015	0,012	0,199
	r²	0,993	0,996	0,982	0,989	0,98	0,988	0,994	0,995	0,983	0,995	0,981	0,99	0,994	0,993	0,982	0,992	0,981	0,988
	X²	0,004	0,002	0,003	0	0,001	0,002	0,008	0,005	0,004	0	0,001	0,003	0,047	0,019	0,009	0,001	0,001	0,015
	AICc	-75,9	-84,3	-81,2	-108,1	-104,0	-90,7	-66,6	-74,8	-77,3	-114,4	-104,9	-87,6	-39,8	-53,5	-65,3	-95,5	-99,4	-70,7

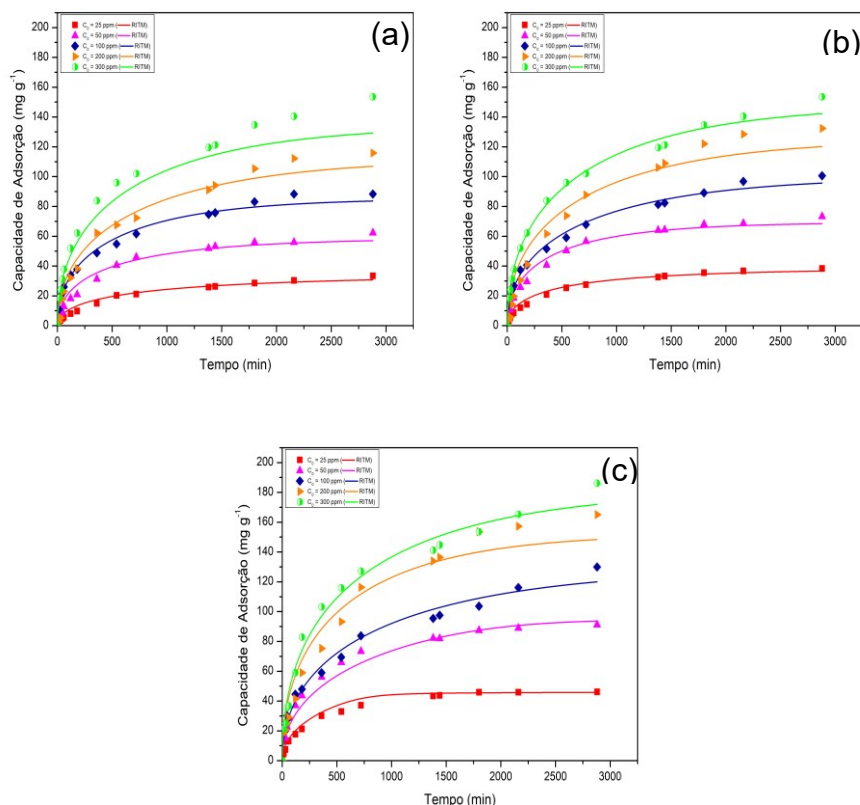
* O melhor modelo cinético foi difusão intrapartícula (com base na média dos parâmetros).

Fonte: Autoria própria (2024)

Com base nos dados da Tabela 9, para 30°C, quando se compara os valores médios de FO, AICc, X^2 e R^2 para o modelo de difusão intrapartícula em (0,026, -102,11, 0,0019 e 0,994, respectivamente) e o modelo de adsorção em monocamada-multicamada (0,028, -90,7, 0,0022 e 0,988, respectivamente), observa-se que para todos os parâmetros o ajuste o modelo difusão interna melhor se ajusta aos dados experimentais. Neste caso, para o CM-A380 nas temperaturas de 40°C e 50°C o modelo que obteve o melhor ajuste também foi o de difusão intrapartícula.

Assim, plotou-se o gráfico da adsorção do corante AM pelo sólido CM-A380 nas três temperaturas testadas, com o modelo cinético que obteve o melhor ajuste (difusão intrapartícula - RTIM) conforme Figura 31. Já na Figura 37, 38 e 39 do Apêndice C observam-se os demais modelos ajustados aos dados das diferentes concentrações iniciais do corante AM (25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹) com o sólido CM-A380.

Figura 31 – Modelagem matemática com os dados de cinética de adsorção do AM para o sólido CM-A380 utilizando o modelo RITM em (a) 30°C, e o modelo MMA em (b) 40°C e (c) 50°C com diferentes concentrações iniciais



Fonte: Autoria própria (2024)

Da mesma forma que observado para o CM-A200 em 30°C, esses resultados (Tabela 9, Figuras 37, 38 e 39 do Apêndice C e Figura 31) indicam que a cinética de adsorção do corante AM pelo CM-A380 é governada pela difusão da molécula internamente nos poros do adsorvente, sendo esta a etapa limitante do processo adsorptivo. Esses dados estão em acordo com as propriedades texturais do material, conforme discutido na Seção 5.1.5, onde obteve-se para o CM-A380 a presença de mesoporos associados a microporos, tendo uma área de 57% microporosa, e um comportamento característico da isoterma (Figura 11), onde foi classificado em relação como mesoporoso do Tipo IV a, porém com histereses sendo um híbrido entre o tipo H1 (relacionado a mesoporos) e H4 (relacionado a microporos). Consequentemente, apesar do diâmetro médio dos poros atender a correção indicada como ideal por auxiliar no preenchimento de poros (*"pore-filling effect"*), sendo 3,77 vezes o diâmetro da molécula de azul de metileno (1,7 nm x 0,76 nm), ainda se observa a presença de microporos com diâmetros menores que 2 nm (Figura 12), o que pode representar uma resistência à transferência de massa difusiva e atrasar a difusão intrapartícula da molécula até o sítio ativo do sólido adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; PELEKANI; SNOEYINK, 2000; SCHNEIDER *et al.*, 2024; TANG *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2007).

Além disso, analisando os valores de D_{ef} na Tabela 9, verifica-se da mesma forma que para o CM-A200, que seu comportamento não depende da concentração do corante. Observa-se que os valores são relativamente constantes para as diferentes concentrações (25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹), ficando em sua grande maioria na ordem de 10⁻⁷ cm² h⁻¹, sendo assim um resultado característico de difusão de corantes em meio aquoso em comparação com a literatura (de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ cm² h⁻¹) (BLANCO *et al.*, 2017; SANTOLIN, 2022).

Quando se comparam os mecanismos limitantes para as mesmas temperaturas (40°C e 50°C) entre os dois sólidos sintetizados, o CM-A200 apresenta a formação da monocamada-multicamada como etapa limitante, e o CM-A380 a difusão intrapartícula. Desta forma, verifica-se que a diferença nos parâmetros texturais (como descrito na Tabela 3), neste caso, uma área superficial 29% menor (CM-A200 = 1081 m² g⁻¹ e CM-A380 = 766 m² g⁻¹), um percentual mais elevado de microporos, um volume de poros 22% menor (CM-A200 = 0,62 cm³ g⁻¹ e CM-A380 = 0,48 cm³ g⁻¹) e um diâmetro médio de poros 28% menor (CM-A200 = 8,30 nm e CM-A380 = 5,93 nm), geram um impacto significativo na velocidade de transferência de

massa, representando uma maior dificuldade da molécula do corante (molécula relativamente grande) de se difundir nos poros do adsorvente. Desta forma, tendo em vista a diferença das propriedades texturais dos carbonos mesoporosos produzidos com os diferentes *templates*, a difusividade (Tabelas 8 e 9) das moléculas do corante no interior da estrutura porosa dos adsorventes foi significativamente afetada, onde para as duas temperaturas o CM-A380 obteve resultados inferiores ao CM-A200 (NASCIMENTO *et al.*, 2020; YUAN *et al.*, 2007).

De modo geral, conclui-se que para o sólido CM-A380 o modelo de resistência interna à transferência de massa (RITM) (também chamado de modelo de difusão intrapartícula) representa mais adequadamente a cinética de adsorção do azul de metileno. Já para o sólido CM-A200 há uma variação de etapa limitante de acordo com a temperatura do processo, em que em temperatura mais baixa (30° C) o modelo RITM descreve melhor a adsorção e para temperaturas mais elevadas (40°C e 50°C) o modelo mais adequado é de adsorção em monocamada-multicamada (mecanismo reacional), evidenciando o caráter endotérmico da adsorção em multicamada e sua expressividade no mecanismo cinético em temperaturas mais elevadas.

Em geral, observou-se que o comportamento de transferência de massa está intimamente relacionado as propriedades texturais do sólido, e que devido o CM-A200 possuir propriedades texturais mais desenvolvidas a difusão de macromoléculas, como a do corante AM, nos poros do adsorvente, não ocorrem impedimentos estéricos expressivos no sistema e o mecanismo limitante (em temperaturas mais elevadas) se altera para um mecanismo “reacional” associado à adsorção e independente da difusão das moléculas.

Os resultados obtidos pela modelagem matemática associado aos dados experimentais para esse sistema são consideravelmente expressivos. Deve-se ressaltar que o modelo proposto é de caráter fenomenológico, sendo robusto e sensível às diferentes condições operacionais avaliadas (*i.e.* concentração inicial e temperatura), descrevendo unificadamente o comportamento cinético, de equilíbrio e termodinâmico do processo de adsorção de forma consistente e mecanística. O modelo nos permite investigar como a relação entre volume e tamanho de poros de dos carbonos mesoporosos, que apresentam características de química de superfície consideravelmente homogêneas (devido à um precursor controlado – *i.e.* sacarose) e relativamente similares entre si, impacta nos mecanismos de transporte e retenção do adsorbato. Esta sensibilidade do modelo, inclui inclusive a distinção de diferentes

mecanismos de transferência de massa, considerando as condições operacionais vigentes no processo, neste caso, associados principalmente à dependência da temperatura, ou seja, caráter endotérmico do mecanismo de adsorção em multicamada que, nas temperaturas mais elevadas, é predominante.

Tal tipo de abordagem permite o levantamento de parâmetros de equilíbrio e transporte do processo adsortivo e, conseqüentemente, subsidia informações confiáveis para o *design*, otimização e scale-up do processo.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Por meio deste estudo, foi possível sintetizar carbonos mesoporosos (CM) utilizando as sílicas pirolisadas Aerosil 380 e o Aerosil 200 como *templates*, por meio da técnica de “*hard templating*” visando a produção de adsorventes com tamanho de poros controlados e sua aplicação na adsorção de corantes aniônicos e catiônicos.

Verificou-se que o CM-A200 apresentou um tamanho de partícula de 0,61 μm , enquanto o CM-A380 possui partículas maiores com média de 1,22 μm . Por meio da MEV, foi observado para ambos os sólidos superfícies heterogêneas, rugosas, com poros e irregularmente distribuídas. Na análise elementar por EDS, observou-se que nas áreas avaliadas houve preponderância dos elementos carbono e oxigênio, que são derivados do precursor sacarose, e a presença de silício em menores quantidades indicando efetividade no emprego do processo de lixiviação utilizado. Verificou-se que os materiais apresentam carga residual neutra em uma ampla faixa ($5 < \text{pH} < 9$) e ponto de carga zero igual a 6,2 e 7,1 para o CM-A200 e CM-A380, respectivamente.

A análise de fisissorção de N_2 indicou propriedades texturais relevantes, consistindo em sólidos mesoporosos com microporos associados, sendo que o CM-A380 apresentou área superficial 29% menor (CM-A200 = $1081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e CM-A380 = $766 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), um percentual mais elevado de microporos, um volume de poros 22% menor (CM-A200 = $0,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e CM-A380 = $0,48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e um diâmetro médio de poros 28% menor (CM-A200 = 8,30 nm e CM-A380 = 5,93 nm).

Nos ensaios de adsorção verificou-se um melhor desempenho do corante reativo azul 5G (aniônico) em pH 2, e do corante azul de metileno (corante catiônico), em pH 10, podendo-se assim relacionar este comportamento com a atração eletrostática da estrutura de cada corante com a superfície do sólido em cada condição de pH. No equilíbrio de adsorção, para ambos os sólidos nas diferentes temperaturas observou-se um comportamento de isoterma sigmoide (Tipo S), característico de adsorção em multicamada com um melhor ajuste do modelo de BET. Para o corante AM, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 177 mg L^{-1} para o CM-A380 e 193 mg L^{-1} para o CM-A200. Já na adsorção de azul reativo 5G, o CM-A200 apresentou uma eficiência de remoção de 191 mg g^{-1} e o sólido CM-A380 de 153 mg g^{-1} .

Uma disparidade significativa na capacidade de adsorção dos dois sólidos para o corante A5G foi observada, atribuída à diferença de tamanho entre as moléculas. O corante azul de metileno possui moléculas com dimensões de 1,7 nm x 0,76 nm, menores que as do corante azul 5G, que apresentam dimensões de 2,2 nm x 1,1 nm. Esse tamanho menor da molécula, facilita a difusão do corante azul de metileno nos poros do carvão. Além disso, conclui-se que na adsorção do AM, para o sólido CM-A380 o modelo de resistência interna à transferência de massa (RITM) foi o mais adequado para a descrição da cinética do processo. Já para o sólido CM-A200, houve uma variação de etapa limitante de acordo com a temperatura do processo, em que na menor temperatura (30°C), o modelo RITM descreve melhor a adsorção. No entanto, em temperaturas mais elevadas (40°C e 50°C) o modelo mais adequado foi o de adsorção em monocamada-multicamada. Ademais, observou-se à redução na capacidade de adsorção do sólido CM-A380 em comparação com o CM-A200. Verificou-se que essa disparidade está diretamente ligada às propriedades texturais dos sólidos. Devido ao CM-A200 possuir características mais propícias à difusão de moléculas maiores, como o corante AM, nos poros do adsorvente, não há impedimentos estéricos ao sistema. Correlacionado com isso, o mecanismo limitante, especialmente em temperaturas mais altas, sofre alterações.

Em relação aos parâmetros termodinâmicos, conclui-se que o processo é endotérmico para ambas as etapas. Além disso, observa-se que a adsorção é favorável e espontânea tanto para a monocamada (adsorção química), quanto para a multicamada. Na caracterização pelo FTIR foram identificadas hidroxilas, grupamentos, C-H, C-OH, C-O, C=O e grupamentos C=C, que desta forma podem ser os responsáveis por essas ligações químicas, sendo os sítios ativos onde ocorrem a adsorção. Após a formação da monocamada, há indicativos de que ocorre a adsorção do corante em multicamadas sucessivas. Nessas multicamadas as energias envolvidas nas interações entre as moléculas do adsorbato e a camada anterior são características de adsorção física (associada a interações tipo van der Waals, ligações de hidrogênio e empilhamento $\pi - \pi$ entre as estruturas aromáticas dos corantes e da matriz carbonácea dos CMs.)

De modo geral, foi possível concluir que os sólidos CM-A200 e CM-A380 apresentaram alta capacidade de adsorção dos corantes AM e A5G em soluções aquosas, devido as suas características desejáveis apresentadas. Assim, também foi possível obter informações relevantes sobre os mecanismos de retenção e de

transferência de massa associados à adsorção e, conseqüentemente, levantar dados fundamentais para o *design*, a otimização e um possível o *scale-up* do processo de adsorção destes compostos.

6.2 Trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Avaliar e otimizar a etapa de síntese dos sólidos, estudando o efeito de parâmetros térmicos como temperatura, taxa de aquecimento e tempo;
- Aplicar a ativação física com CO₂ e avaliar seu impacto na microporosidade e na área superficial dos carvões;
- Testar outras sílicas e outros materiais como moldes para a síntese dos sólidos adsorventes;
- Estudar a aplicação de diferentes agentes lixiviantes para os *templates*;
- Empregar os sólidos na adsorção do AM e do A5G em colunas de leito fixo, com o intuito de estudar os seus comportamentos em modo contínuo;
- Aplicar os sólidos mesoporosos na adsorção de outros poluentes, como águas residuais, efluentes industriais líquidos e até em gases;
- Investigar outras propriedades dos carbonos mesoporosos sintetizados, como desempenho em catálise e suas propriedades elétricas;
- Aplicar os sólidos na adsorção de misturas binárias e ternárias de corantes
- Estudar a dessorção e a eficiência da regeneração dos sólidos após a adsorção.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. O.; TAN, I. A. W.; LIM, L. S. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2061–2072, 2011.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. **Dyes and pigments**, v. 75, n. 2, p. 263–272, 2007.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.
- ALBERTI, S. W. *et al.* 2, 4-D removal by fish scales-derived carbon/apatite composite adsorbent: Adsorption mechanism and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 382, p. 121958, 2023.
- ALI, S. S.; AL-TOHAMY, R.; SUN, J. Performance of *Meyerozyma caribbica* as a novel manganese peroxidase-producing yeast inhabiting wood-feeding termite gut symbionts for azo dye decolorization and detoxification. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150665, 2022.
- ALMROTH, B. C. *et al.* Assessing the effects of textile leachates in fish using multiple testing methods: From gene expression to behavior. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111523, 2021.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381–389, 2014.
- ANDRADE, M. V. A. S. Carvões mesoporosos regulares para suporte de catalisadores. 2009.
- ARAÚJO, K. S. DE *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, 2016.
- ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 38, n. 1, p. 79–85, 2012.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. Físico-Química, v. 1. **LTC: Rio de Janeiro**, 2008.
- AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. [s.l.] University of Toronto Toronto (ON), 2011.
- AZNAR, J. S. Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation. 2011.

BADRUZZAMAN, M.; WESTERHOFF, P.; KNAPPE, D. R. U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water research**, v. 38, n. 18, p. 4002–4012, 2004.

BAGSHAW, S. A. Bimodal pore systems in non-ionically templated [Si]-MSU-X mesoporous silica through biomimetic synthesis in weakly ionic solutions. **Chemical Communications**, n. 18, p. 1785–1786, 1999.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. [s.l.] CRC press, 2005.

BAPTISTA J. **Síntese e otimização de carbonos mesoporosos pelo método de hard templating para adsorção do corante violeta cristal**. Toledo - PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2023.

BARRERA, D. *et al.* Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations. **Microporous and mesoporous materials**, v. 180, p. 71–78, 2013.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BATISTA, N. DE O. **Biodescoloração dos corantes azul de metileno e cristal violeta por isolados Bacillus e Pseudomonas de origem ambiental**. Dissertação de Mestrado—[s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná., 2019.

BEATRIZ, A.; CÂMARA, F. **REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO POR ADSORÇÃO COM PALIGORSQUITA – UMA AVALIAÇÃO CINÉTICA E TERMODINÂMICA**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2019.

BECK, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.

BELAID, K. D. *et al.* Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 496–503, 2013.

BESINELLA, G. B. *et al.* Green synthesis of templated carbon porous materials from simple raw materials. **Materials Advances**, v. 2, n. 1, p. 403–412, 2021.

BES-PIÁ, A. *et al.* Study of the behaviour of different NF membranes for the reclamation of a secondary textile effluent in rinsing processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 341–348, 2010.

BIAZON, C. L. Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de flavours de cerveja. 2008.

BLANCO, S. P. D. M. *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, 2017.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

BOINA, R. F. *et al.* Ceramic adsorbent material in removing reactive blue bf 5G dye from synthetic wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 331, p. 125555, 2024.

BOLIGON, J. Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel. 2015.

BONETTO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAETANO, G. C. Otimização dos processos de adsorção e dessorção da octaetilporfirina de níquel em adsorventes à base de carbono. 2021.

CASTRO MANDUJANO, N. *et al.* ACTIVIDAD ANTIBACTERIAL Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE ESENCIAL DE LA *Aloysia aloysioides* Loes. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, v. 87, n. 3, p. 195–206, 11 jan. 2022.

CECHIN, L. *et al.* Comparação entre ácidos para a extração de sílica a partir do farelo de trigo. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, 2023.

ÇELEKLI, A.; İLGÜN, G.; BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 228–235, 2012.

CHANDANSHIVE, V. *et al.* In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. **Chemosphere**, v. 252, p. 126513, 2020.

CHANG, H.; JOO, S. H.; PAK, C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 30, p. 3078–3088, 2007.

CHAO, B. *et al.* Effect of carbon precursors and pore expanding reagent on ordered mesoporous carbon for resorcinol removal. **Journal of water process engineering**, v. 17, p. 256–263, 2017.

CHE, G. *et al.* Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. **Nature**, v. 393, n. 6683, p. 346–349, 1998.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52–59, 2013.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource technology**, v. 98, n. 15, p. 2897–2904, 2007.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003.

COATES, E. Aggregation of dyes in aqueous solutions. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 85, n. 8, p. 355–368, 1969.

CONAMA. **Resolução 430, de 13 de maio de 2011.** . IBAMA Brasil <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0430-130511.PDF%0A>>. Acesso em: 3 nov. 2022. , , 13 maio 2011.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. [s.l.] CRC press, 1998.

COSTA, J. W. DA S. Utilização das zeólitas Y e ZSM-5 na adsorção do 1, 2-dicloroetano. 2018.

CUKIERMAN, A. L.; NUNELL, G. V; BONELLI, P. R. Removal of emerging pollutants from water through adsorption onto carbon-based materials. Em: **Emerging and Nanomaterial Contaminants in Wastewater**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 159–213.

CZEPA, W. *et al.* Graphene oxide-mesoporous SiO₂ hybrid composite for fast and efficient removal of organic cationic contaminants. **Carbon**, v. 158, p. 193–201, 2020.

DAȔBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DANTAS, J. E. T. S. **Obtenção de carbonos mesoporosos funcionalizados para aplicação em sensores eletroquímicos na detecção de contaminantes emergentes**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 16 jul. 2021.

DARMSTADT, H. *et al.* Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption. **Microporous and mesoporous materials**, v. 60, n. 1–3, p. 139–149, 2003.

DAVIS, M. E. **Numerical methods and modeling for chemical engineers**. [s.l.] Courier Corporation, 2013.

DE ALMEIDA, E. S. C. *et al.* Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051–1058, 2017.

DE MENEZES, I. S.; MENDONÇA, L. C. Avaliação do tratamento preliminar da estação de tratamento de efluentes do campus de São Cristóvão da Universidade Federal de Sergipe. **Scientia Plena**, v. 13, n. 10, 2017.

DO, D. D.; DO, H. D. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17531–17538, 2006.

DO NASCIMENTO, C. T. *et al.* Adsorption of atrazine from aqueous systems on chemically activated biochar produced from corn straw. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107039, 2022.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 187, n. 1–3, p. 164–170, 2011.

DRESCH, M. A. Synthesis and electrochemical characterization of hybrid membrane Nafion-SiO₂ for application as polymer electrolyte in PEM fuel cell. 2009.

DULLIUS, C. H. Utilização de fungos para biodegradação de corantes têxteis sintéticos. 2004.

EFTEKHARI, A. Ordered mesoporous materials for lithium-ion batteries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 355–369, 2017.

ELIZABETH MENDES CARVALHO, T. DE. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010.

EL-RAIE, A. E. S. *et al.* Production of Activated Carbon from Agricultural Residues. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, n. 8, p. 62–69, 2016.

ENTERRÍA, M. *et al.* Synthesis of ordered micro–mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 390–396, 2012.

ENTERRÍA, M.; FIGUEIREDO, J. L. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. **Carbon**, v. 108, p. 79–102, 2016.

ERRAIS, E. *et al.* Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 403, p. 69–78, 2012.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 2005.

FERREIRA, I. C. S. **Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica**. Tese de Doutorado—[s.l.] Universidade de São Paulo., 2007.

FIORENTIN, L. D. *et al.* Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1–2, p. 68–77, 2010.

FREUNDLICH, H. **The elements of colloidal chemistry**. London: Methuen, 1925.

FUERTES, A. B.; ALVAREZ, S. Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3049–3055, 2004.

GANG, D. *et al.* A review of adsorptive remediation of environmental pollutants from aqueous phase by ordered mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126286, 2021.

GAO, X. *et al.* Outstanding capacitive performance of ordered mesoporous carbon modified by anthraquinone. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 110–121, 2018.

GARCIA-BENNETT, A. E. *et al.* Structural investigations of AMS-n mesoporous materials by transmission electron microscopy. **Chemistry of materials**, v. 16, n. 5, p. 813–821, 2004.

GHALY, A. E. *et al.* Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 1, p. 1–19, 2014.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, p. 1–84, 2004.

GÓES, M. C. DE C. Palha da carnaúba (*Copernicia cerifera*) como removedor dos corantes azul de metileno e cristal violeta. 2013.

GOSCIANSKA, J.; MARCINIAK, M.; PIETRZAK, R. Mesoporous carbons modified with lanthanum (III) chloride for methyl orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 258–264, 2014.

GOSWAMI, L. *et al.* Surface modification of biochar for dye removal from wastewater. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 817, 2022.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of The electrochemical society**, v. 114, n. 11, p. 279Ca, 1967.

GRYCOVÁ, B.; KOUTNÍK, I.; PRYSZCZ, A. Pyrolysis process for the treatment of food waste. **Bioresource technology**, v. 218, p. 1203–1207, 2016.

GU, D.; SCHÜTH, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 313–344, 2014.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GWENZI, W. *et al.* Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of environmental management**, v. 197, p. 732–749, 2017.

HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). **Clays and clay minerals**, v. 18, p. 203–212, 1970.

HANNA, O. T.; SANDALL, O. C. **Computational methods in chemical engineering**. Prentice-Hall, Inc., 1995.

HIRATA, M. *et al.* Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. **Journal of colloid and interface science**, v. 254, n. 1, p. 17–22, 2002.

HUANG, W. *et al.* Controlled growth of N-doped and large mesoporous carbon spheres with adjustable litchi-like surface and particle size as a giant guest molecule carrier. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 23, p. 20073–20084, 2018.

HURVICH, C. M.; TSAI, C.-L. Bias of the corrected AIC criterion for underfitted regression and time series models. **Biometrika**, v. 78, n. 3, p. 499–509, 1991.

INGLEZAKIS, V.; POULOPOULOS, S. **Adsorption, ion exchange and catalysis**. Elsevier, 2006. v. 3

IRURETAGOYENA, D. *et al.* Enhanced selective adsorption desulfurization on CO₂ and steam treated activated carbons: Equilibria and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122356, jan. 2020.

JAWAD, A. H. *et al.* High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 281–290, 2021.

JIN, X. *et al.* Systematically controlled pore system of ordered mesoporous carbons using phosphoric acid as the in situ generated catalysts for carbonization and activation. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 36, n. 8, p. 2062–2067, 2015.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A.; VON SPERLING, M. Tratamento de esgotos domésticos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. **Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro**, v. 11, n. 1, 2006.

KIM, C. H.; LEE, D.-K.; PINNAVAIA, T. J. Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. **Langmuir**, v. 20, n. 13, p. 5157–5159, 2004.

KIM, T.-W. *et al.* Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 15, p. 1560–1571, 2005.

KORETSKY, M. D. **Engineering and chemical thermodynamics**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

KRISHANIA, M.; KUMAR, V.; SANGWAN, R. S. Integrated approach for extraction of xylose, cellulose, lignin and silica from rice straw. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 89–93, 2018.

KUMAR, M. *et al.* A review on advances and mechanism for the phycoremediation of cadmium contaminated wastewater. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 5, p. 100288, 2021.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, p. 78–82, 2002.

LAMBRECHT, R. *et al.* Adsorption of Reactive Blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, n. 10, p. 741–749, 2007.

LANGMUIR, I. THE DISSOCIATION OF HYDROGEN INTO ATOMS. III. THE MECHANISM OF THE REACTION. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145–1156, 1916.

LEANDRO-SILVA, E. *et al.* Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

LEE, H. I. *et al.* Rational synthesis pathway for ordered mesoporous carbon with controllable 30-to 100-angstrom pores. **ADVANCED MATERIALS-DEERFIELD BEACH THEN WEINHEIM-**, v. 20, n. 4, p. 757, 2008.

LEE, J.-S.; JOO, S. H.; RYOO, R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 7, p. 1156–1157, 2002.

LEONG, Z. Y.; LU, G.; YANG, H. Y. Three-dimensional graphene oxide and polyvinyl alcohol composites as structured activated carbons for capacitive desalination. **Desalination**, v. 451, p. 172–181, 2019.

LESSA, M. DE O. **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CO₂ EM ZEÓLITA 13X COM GASES SINTÉTICOS E ORIGINADOS DA PIRÓLISE DO LODO DE ESGOTO**, 2012.

LI, C. J. *et al.* Development of porous and reusable geopolymer adsorbents for dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 348, p. 131278, 2022.

LI, H. *et al.* Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas. **Microporous and mesoporous materials**, v. 95, n. 1–3, p. 193–199, 2006.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2085–2100, 2002.

LI, W. *et al.* Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial crops and products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, 2008.

LIBBRECHT, W. *et al.* Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. **Carbon**, v. 116, p. 528–546, 2017.

LIEW, R. K. *et al.* Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, p. 3849–3865, 2018.

LIMA SOBRINHO, R. A. Síntese de carbono micro-mesoporoso ordenado via nanocasting a partir de óleo de dendê residual e o seu potencial de adsorção para corantes reativos em soluções aquosas. 2018.

LIU, T.-H.; WU, S.-J. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base-and acid-treated conditions. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1–3, p. 693–703, 2009.

LIU, G. *et al.* Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, n. 1, p. 47–53, 2006.

LIU, L. *et al.* Ordered mesoporous carbons: citric acid-catalyzed synthesis, nitrogen doping and CO₂ capture. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 16001–16009, 2011.

LIU, T. *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197–203, 2012.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LIU, Y. *et al.* Noncovalent functionalization of graphene through physisorption of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene: Impacts of and cooperativity between hydrogen bond and $\pi \cdots \pi$ interaction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 148, p. 109736, 2021.

LOPES, M. S. Remoção do corante azul reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio. 2017.

LU, A.-H.; SCHÜTH, F. Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3–4, p. 609–620, 2005.

LUÍS, P. M. DOS S. DE S. Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural. 2009.

MA, J. *et al.* One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. **Journal of materials chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4662–4666, 2013.

MAEDA, C. H. *et al.* Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28500–28509, 2019.

MALLAKPOUR, S.; LORMAHDIABADI, M. Removal of the Anionic Dye Congo Red from an Aqueous Solution Using a Crosslinked Poly (vinyl alcohol)-ZnO-Vitamin M Nanocomposite Film: A Study of the Recent Concerns about Nonlinear and Linear Forms of Isotherms and Kinetics. **Langmuir**, v. 38, n. 13, p. 4065–4076, 2022.

MALUTA, J. R. **Desenvolvimento de carbonos mesoporosos ordenados para aplicação em sensores eletroquímicos**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1 fev. 2018.

MARRAKCHI, F. *et al.* Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. **International journal of biological macromolecules**, v. 98, p. 233–239, 2017.

MARTINS, T. D. *et al.* Reactive blue 5G adsorption onto activated carbon: kinetics and equilibrium. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 1, p. 106–114, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. [s.l.] McGraw-hill New York, 1993. v. 5

MENDIOROZ, S. *et al.* Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis. **Langmuir**, v. 3, n. 5, p. 676–681, 1987.

MESQUITA, I. *et al.* Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 237, p. 30–37, 2012.

MITTAL, A. *et al.* Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 340, n. 1, p. 16–26, 2009.

MITTAL, A. *et al.* Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 343, n. 2, p. 463–473, 2010.

MODENES, A. N. *et al.* Tetracycline adsorption by tilapia fish bone-based biochar: Mass transfer assessment and fixed-bed data prediction by hybrid statistical-phenomenological modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123775, 2021.

MORENO, A. H. *et al.* Carbonisation of resorcinol–formaldehyde organic xerogels: Effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 100, p. 111–116, 2013.

MORENO-CASTILLA, C. *et al.* Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1415–1420, 2001.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NDAMANISHA, J. C.; GUO, L. Ordered mesoporous carbon for electrochemical sensing: a review. **Analytica chimica acta**, v. 747, p. 19–28, 2012.

NEIMARK, A. V. Percolation theory of capillary hysteresis phenomena and its application for characterization of porous solids. Em: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1991. v. 62p. 67–74.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The computer journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

OH, S.; KIM, K. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2177–2178, 1999.

OLISAH, C.; ADAMS, J. B.; RUBIDGE, G. The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 219, p. 112316, 2021.

OUHADDOUCH, H. *et al.* FT-IR spectroscopy applied for identification of a mineral drug substance in drug products: Application to bentonite. **Journal of Spectroscopy**, v. 2019, 2019.

PAIVA, T. Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas. 2011.

PEGO, M. F. F. Modificação superficial de carvão ativado utilizando o tratamento corona. **Diss (Mestr em Ciência e Tecnologia da Madeira), Univ Fed Lavra, Lavras**, 2016.

PEKALA, R. W. *et al.* Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 90–98, 1992.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423–1436, 2000.

PEREIRA, R. G. Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite. **Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil**, 2012.

POSTNOV, V. N.; PERETRUKHINA, Y. V.; NOVIKOV, A. G. A porous carbon material prepared by template synthesis using Aerosil. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 86, p. 662–666, 2013.

QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMOS, P. H. *et al.* Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139–1143, 2009.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2017.

RATNAMALA, G. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Removal of Remazol Brilliant Blue Dye from Dye-Contaminated Water by Adsorption Using Red Mud: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, p. 6187–6199, 2012.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. University of Illinois: Chicago, , 2004.

REGIART, M. *et al.* An ordered mesoporous carbon modified electrochemical sensor for solid-phase microextraction and determination of triclosan in environmental samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 232, p. 765–772, 2016.

RHEINHEIMER, M. O. W. Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo. 2016.

RIZVI, S. *et al.* Recent advances in melanoidin removal from wastewater: Sources, properties, toxicity, and remediation strategies. **Emerging Trends to Approaching Zero Waste**, p. 361–386, 2022.

RIZZI, V. *et al.* An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 480–490, 2017.

RM, S. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, , 1979.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface science**, v. 76, p. 271–294, 1998.

ROSENBROCK, H. An automatic method for finding the greatest or least value of a function. **The computer journal**, v. 3, n. 3, p. 175–184, 1960.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.

RYOO, R. *et al.* Ordered mesoporous carbons. **Advanced Materials**, v. 13, n. 9, p. 677–681, 2001.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7743–7746, 1999.

SAHU, S. *et al.* Kendu (*Diospyros melanoxylon* Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 22579–22592, 2020.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Á. *et al.* pH-responsive ordered mesoporous carbons for controlled ibuprofen release. **Carbon**, v. 94, p. 152–159, 2015.

SANTOLIN, C. **Síntese e caracterização de carvões mesoporosos utilizando templates de sílica para tratamento de poluentes emergentes**. Toledo: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 29 jun. 2022.

SANTOS, A. G. DOS. Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes. 2017.

SANTOS, J. C. C. Avaliação e síntese de corantes fenotiazínicos para determinação espectrofotométrica de sulfeto e sulfito empregando sistemas de análise em fluxo. 2004.

SAUSEN, M. G. *et al.* Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 477–488, 2018.

SCHEUFELE, F. B. Estudo da remoção do corante reativo azul 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente. 2014.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.

SCHNEIDER, L. T. *et al.* Soybean hulls activated carbon for metronidazole adsorption: Thermochemical conditions optimization for tailored and enhanced meso/microporosity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 106339, 2024.

SCHÜTH, F. Endo-and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 31, p. 3604–3622, 2003.

SCHUTJAJEW, K. *et al.* Effects of carbon pore size on the contribution of ionic liquid electrolyte phase transitions to energy storage in supercapacitors. **Frontiers in Materials**, p. 65, 2019.

SCOTT, F. H. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. **4a edição., Livros Técnicos e Científicos, Ed. Rio de**, p. 702–763, 2009.

SHAMSUDDIN, M. S.; YUSOFF, N. R. N.; SULAIMAN, M. A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 558–565, 2016.

SHI, Z.-G. *et al.* A template method to control the shape and porosity of carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 8–9, p. 1677–1682, 2004.

SHINDY, A. Problems and solutions in colors, dyes and pigments chemistry: a review. **Chem. Int**, v. 3, n. 2, p. 97–105, 2017.

SILVA, C. R. DA; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Mesoporous carbons prepared by nano-casting with meso-or non-porous silica nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1170–1180, 2006.

SILVA, N. P. DA. Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal. 2015.

SILVA, S. G. DA. Materiais adsorventes e suas aplicações: uma revisão bibliográfica. 2021.

SILVA, V. Q. DA. Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa. 2020.

SINGH, V. Mesoporous titania spheres derived from sodium alginate-gum acacia composite beads: efficient adsorbent for “Reactive blue H5G” dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2727–2737, 2015.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to thermodynamics in Chemical Engineering**. Mexico: Interamericana MH, , 2007.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2002.

SOARES, L. A. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SONUNE, A.; GHATE, R. Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**, v. 167, p. 55–63, 2004.

SOUSA, J. P. DA S. Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção. 2008.

SOUZA, J. P. Estudo comparativo de filmes de corantes fenotiazínicos na superfície de eletrodo de carbono vítreo e adsorvidos em titânio fosfatado e suas aplicações eletroanalíticas. 2015.

SRIVASTAVA, A. *et al.* A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106177, 2021.

TAN, K. B. *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and purification technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **science**, v. 267, n. 5199, p. 865–867, 1995.

TANG, L. *et al.* Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 160–169, 2018.

TARGINO, A. P. D. M. Revisão bibliográfica: tratamento de efluentes oriundos de oficinas automotivas. 2020.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, p. 808–818, 2001.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA. **Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G**. VALINHOS: 2005.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TITIRICI, M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization. **Advanced functional materials**, v. 17, n. 6, p. 1010–1018, 2007.

TORRELLAS, S. Á. *et al.* Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788–798, 2015.

TSENG, R.-L.; TSENG, S.-K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 2, p. 428–437, 2005.

VADIVEL, V. K.; CIKUREL, H.; MAMANE, H. Removal of Indigo Dye by CaCO₃/Ca(OH)₂ Composites and Resource Recovery. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 28, p. 10312–10318, 2021.

W JOHN THOMAS, FE.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1998.

WAN, K. *et al.* Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 566–571, 2015.

WANG, J. *et al.* Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, n. 2, p. 518–528, 1998.

WANG, J. *et al.* Ordered mesoporous carbon/fused silica composites. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 19, p. 2995–3002, 2008.

WANG, J.; WANG, H. Facile synthesis of flexible mesoporous aerogel with superhydrophobicity for efficient removal of layered and emulsified oil from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 530, p. 372–382, 2018.

WANG, S. *et al.* The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of colloid and interface science**, v. 284, n. 2, p. 440–446, 2005.

WEBER JR, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.

WIBOWO, N. *et al.* Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of hazardous materials**, v. 146, n. 1–2, p. 237–242, 2007.

WU, C.-H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of hazardous materials**, v. 144, n. 1–2, p. 93–100, 2007.

XIA, Y.; MOKAYA, R. Ordered mesoporous carbon monoliths: CVD nanocasting and hydrogen storage properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 27, p. 10035–10039, 2007.

XU, B. *et al.* Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO₃ as template. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2377–2380, 2010.

XUE, H. *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis. **Chemical engineering journal**, v. 430, p. 132801, 2022.

YILMAZ, M. S. Graphene oxide/hollow mesoporous silica composite for selective adsorption of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 330, p. 111570, 2022.

YUAN, X. *et al.* Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. **Journal of colloid and interface science**, v. 310, n. 1, p. 83–89, 2007.

ZAKHIDOV, A. A. *et al.* Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. **Science**, v. 282, n. 5390, p. 897–901, 1998.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, , 2016.

ZENG, G. *et al.* Enhancement of Cd (II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon. **Chemical engineering journal**, v. 259, p. 153–160, 2015.

ZHANG, W. *et al.* Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1120–1127, 2011a.

ZHANG, Z. *et al.* Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 122–128, 2011b.

ZHANG, Z. *et al.* Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 41–49, 2013.

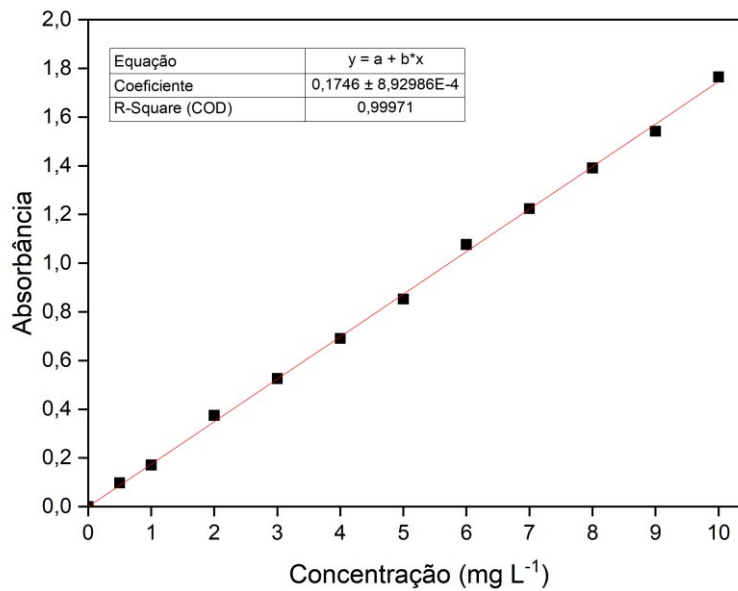
ZHAO, D. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.

ZHU, X. *et al.* Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. **Environmental technology**, v. 36, n. 24, p. 3094–3102, 2015.

ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. 2010.

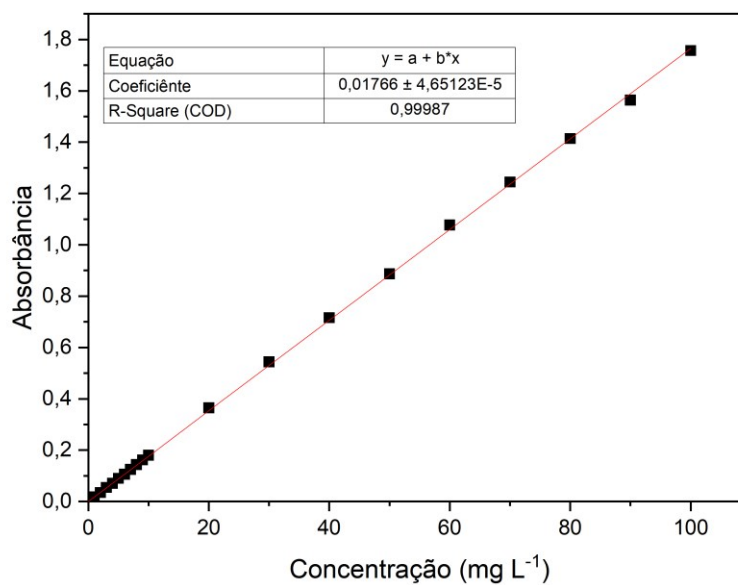
APÊNDICE A – Curvas de calibração

Figura 32– Curva de calibração do azul de metileno



Fonte: Autoria própria (2024)

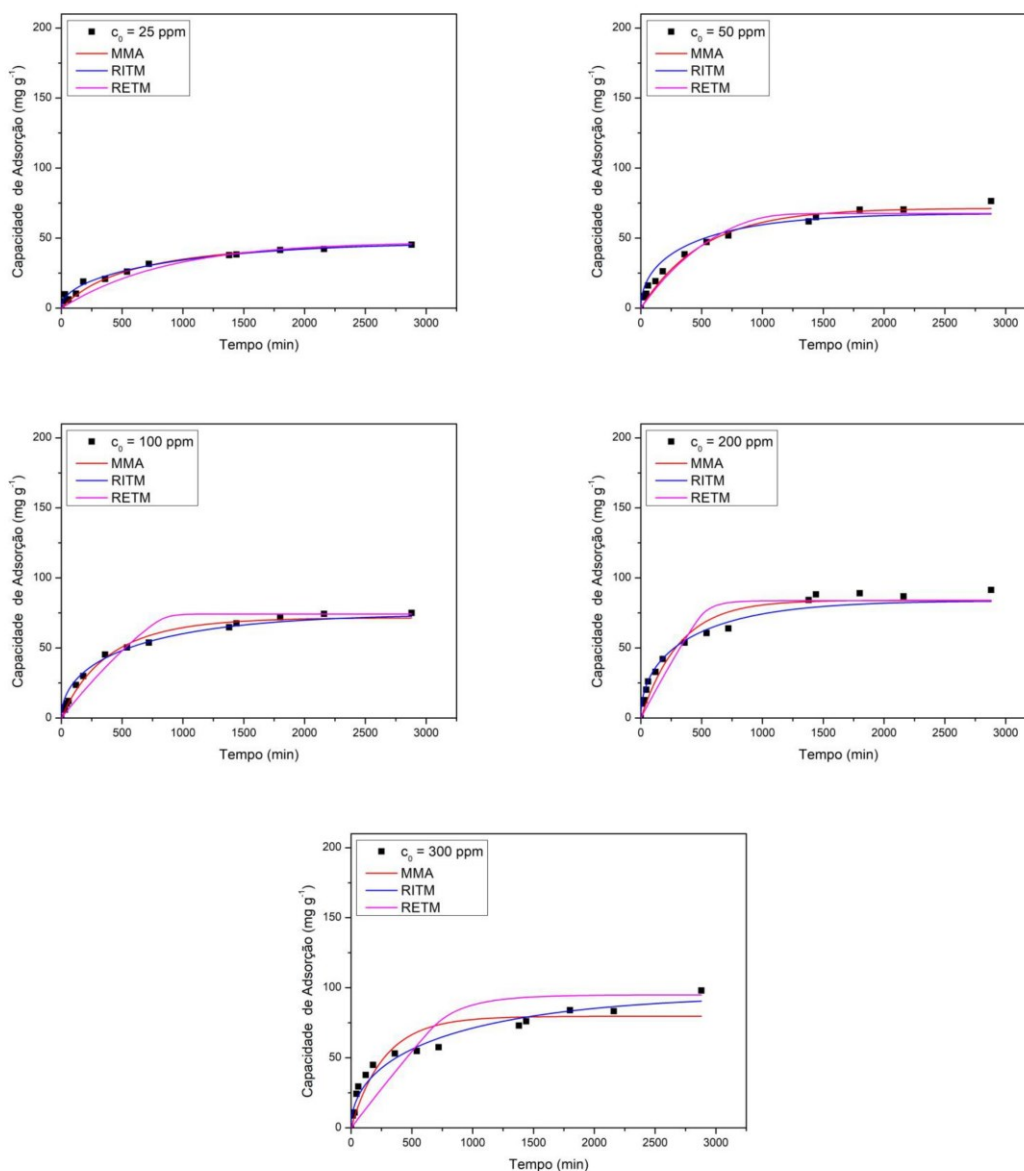
Figura 33 – Curva de calibração do azul reativo 5G



Fonte: Autoria própria (2024)

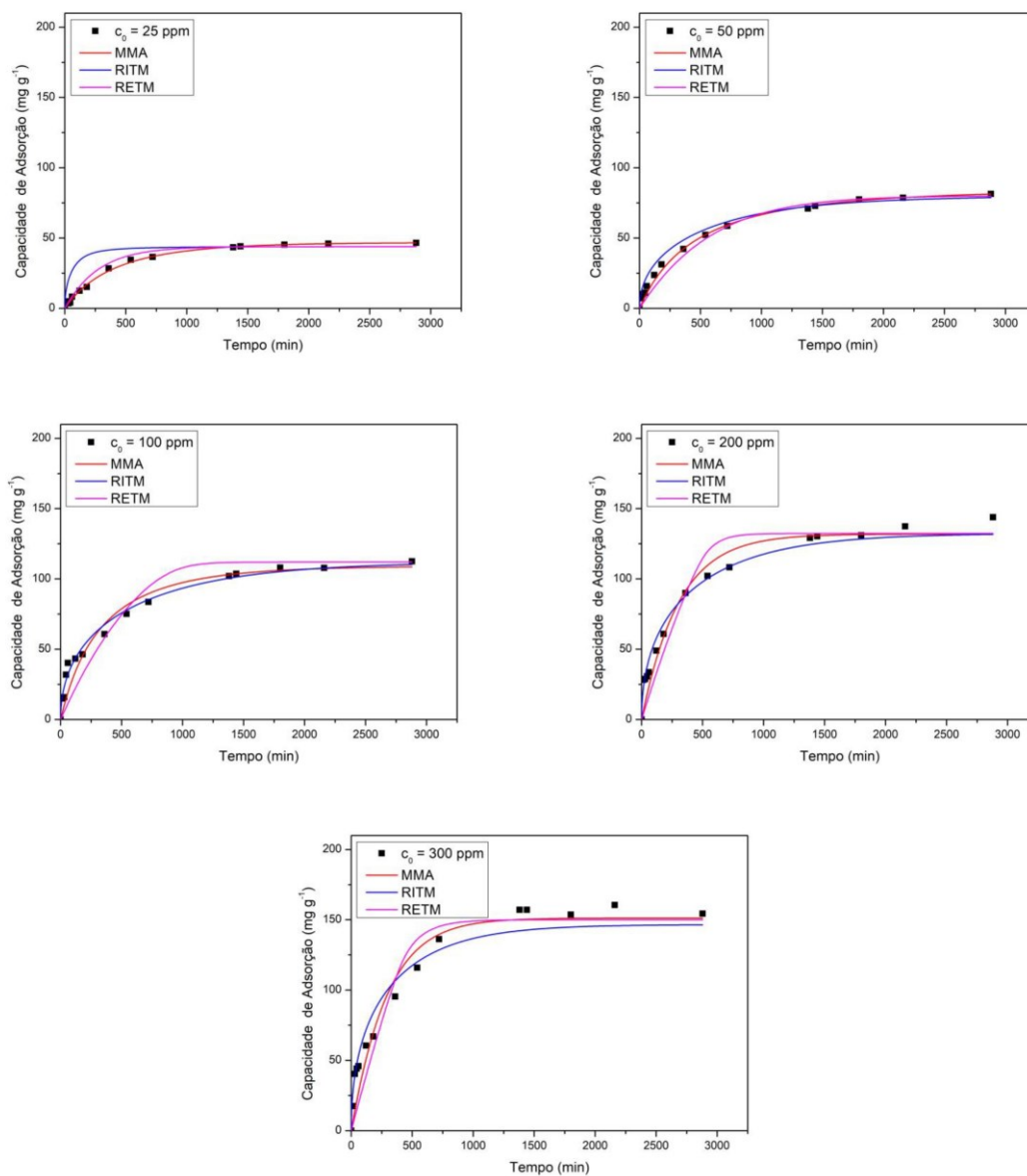
APÊNDICE B – Modelagem cinética da adsorção do corante AM pelo CM-A200

Figura 34 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 30°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



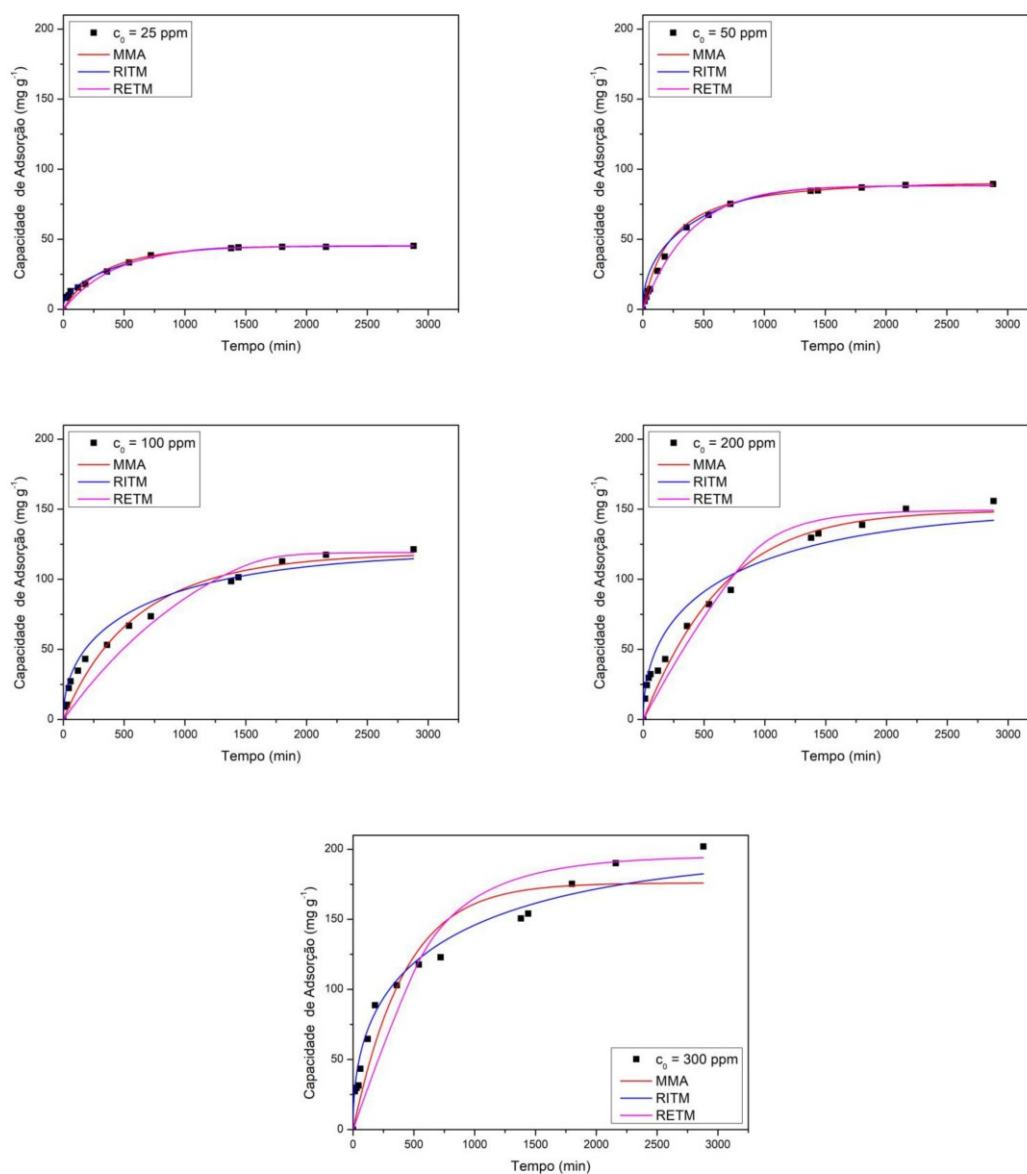
Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 35 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 40°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2024)

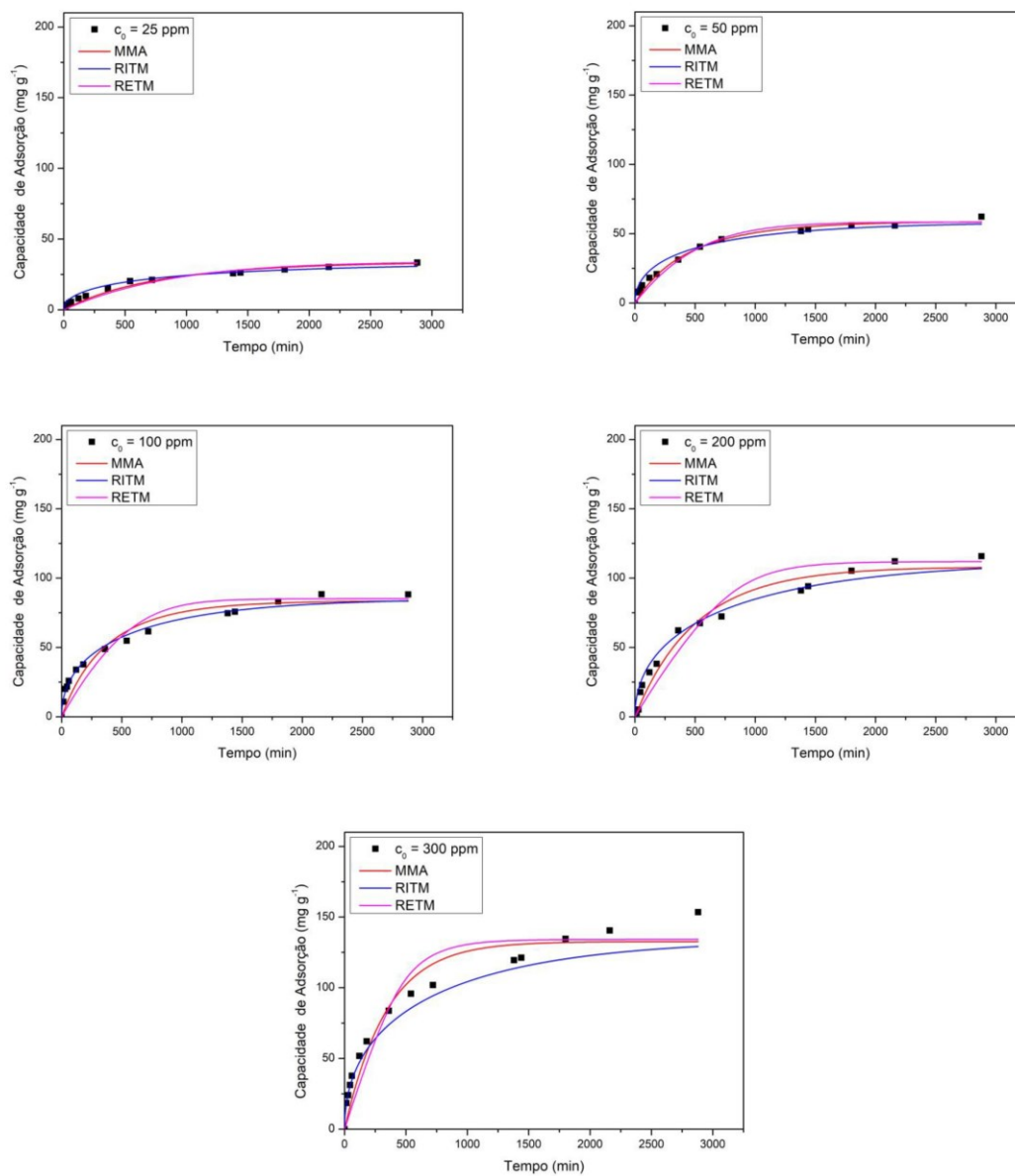
Figura 36 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A200 em 50°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2024)

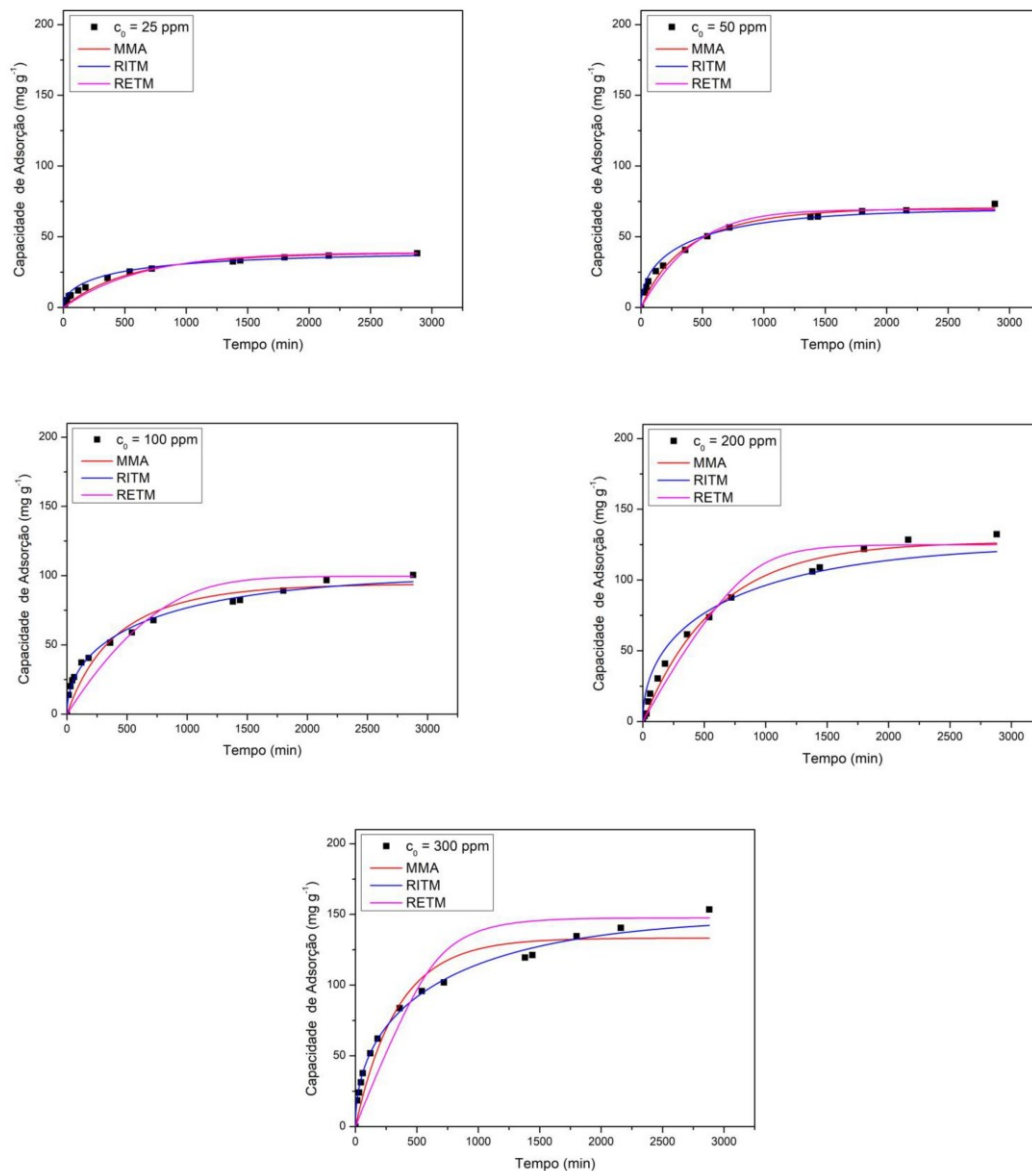
APÊNDICE C – Modelagem cinética da adsorção do corante AM pelo CM-A380

Figura 37 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 30°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



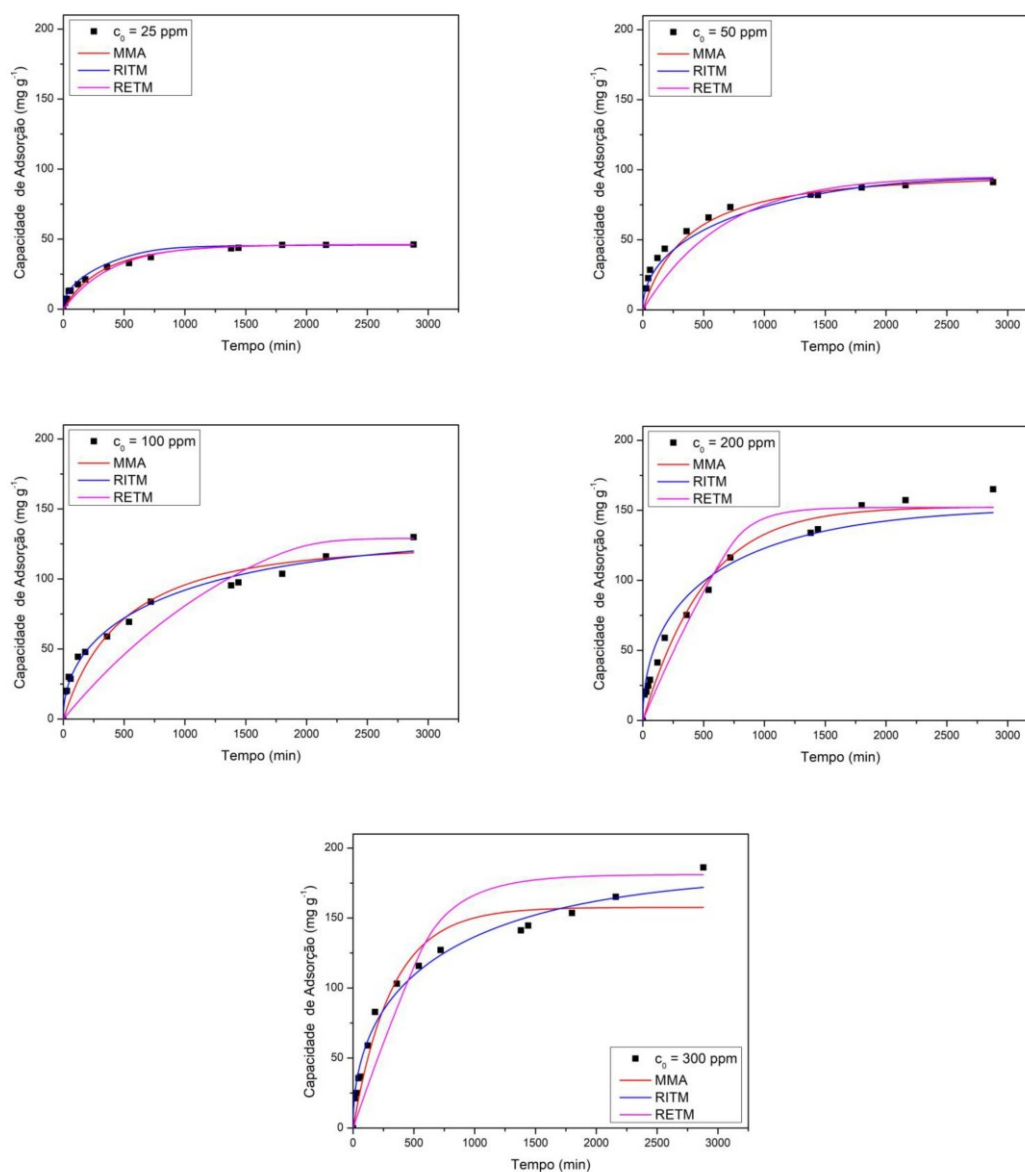
Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 38 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 40°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 39 – Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção do AM com o uso do CM-A380 em 50°C com diferentes concentrações iniciais: a) 25 mg L⁻¹, b) 50 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 200 mg L⁻¹ e e) 300 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2024)